

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Composição de polímeros reciclados com libertação reduzida de compostos orgânicos voláteis

Tese de Mestrado

de

Ana Catarina Pedrosa da Rocha

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

CeNTI- Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes



Orientador na FEUP: **Prof. Manuel Fernando Ribeiro Pereira**

Orientador no CeNTI: **Doutora Carla Joana dos Santos Marinho da Silva**



Departamento de Engenharia Química

Julho 2014

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de fazer um agradecimento aos meus orientadores, que me acompanharam no decorrer destes 5 meses. Ao Prof. Manuel Pereira, pela orientação e pela capacidade de observação de uma perspetiva diferente para os obstáculos encontrados. À Doutora Carla Joana Silva, pela disponibilidade e pelas trocas de ideias. Ao Ricardo Neto, pela disponibilidade e pelo estímulo à aprendizagem.

De igual modo, gostaria de agradecer também aos restantes colegas do CeNTI, principalmente aos que disponibilizaram um bocado do seu tempo para me acompanharem na utilização dos equipamentos.

De uma forma geral gostaria de agradecer ao CeNTI por ter disponibilizado todos os meios e materiais essenciais para a realização do projeto. Ao CITEVE por ter disponibilizado equipamentos fundamentais à realização desta tese. À TMG por ter fornecido o polímero que foi estudado e pela realização da análise sensorial. Ao grupo ADI-Portugal, por gentilmente ceder uma amostra gratuita do aditivo BYK®-P 4200.

Como não poderia deixar de ser queria agradecer também à Andreia Ferreira e à Joana Pimenta por me acompanharem nestes meses.

Agora de uma forma mais especial gostaria de agradecer aos meus amigos. Aos que me acompanham desde sempre e aos que me acompanharam nesta etapa, um grande obrigada por toda a amizade, dedicação e alegria. Obrigada também a todos os que “viveram” comigo estes cinco anos.

Por todas as palavras de apoio gostaria também de agradecer à minha família, que está sempre comigo, nos bons e maus momentos.

Por fim, gostaria de agradecer às pessoas mais importantes, aos meus pais. Por fazerem de mim o que sou hoje, por me guiarem sempre ao longo da minha vida e por acreditarem em mim. A eles, um especial obrigada.

A todos, um bem-haja!

Resumo

A conceção de produtos de base polimérica tem vindo a aumentar, quer a nível mundial quer a nível europeu. Com o aumento do consumo ocorreu um consequente aumento da produção e com este, o aumento da taxa de resíduos sólidos de plástico. Assim, por forma a restringir esta produção elevada é necessário recorrer a processos de reciclagem de polímeros sintéticos, sendo esta uma preocupação de várias empresas deste setor.

Relacionada com os resíduos de polímeros sintéticos está a emissão de compostos orgânicos voláteis (COVs) dos materiais poliméricos que é um assunto de crescente preocupação, quer em termos de risco ambiental e possível impacto sobre a qualidade do ar interior, quer em termos de saúde humana. Deste modo, o objetivo do presente trabalho é reduzir a libertação de COVs por parte de polímeros reciclados.

Com este objetivo foram selecionados aditivos que poderiam ser introduzidos na composição do polímero pelo processo de extrusão. Assim, os aditivos que foram utilizados com este intuito foram o BYK®-P 4200, as β -ciclodextrinas (β -CDs) e o carvão ativado (CA). Para cada aditivo foram testadas diferentes composições, sendo que para o BYK®-P 4200 e para o CA as composições foram de 1, 3 e 5% enquanto que para as β -CDs as composições estudadas foram de 2, 5 e 10%.

Primeiramente, a presença dos aditivos nas composições poliméricas foi comprovada por espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier*, permitindo verificar a incorporação destes aditivos nas composições poliméricas. No sentido de caracterizar as composições poliméricas obtidas foram realizados métodos de análise térmica como a calorimetria diferencial de varrimento, e de análise reológica, nomeadamente reometria capilar e determinação do índice de fluidez. Esta caracterização permitiu corroborar a presença dos aditivos nas composições poliméricas, bem como a preservação das propriedades térmicas e reológicas do polímero base.

De modo a avaliar o efeito dos aditivos recorreu-se a um painel de avaliadores e à cromatografia gasosa com espectroscopia de massa (GC-MS) para quantificar os COVs libertados pelas composições poliméricas. De modo a proporcionar a quantificação de COVs por GC-MS procedeu-se à extração por *headspace* que passou por várias etapas de otimização das condições.

A quantificação de COVs, por meio da análise sensorial, permitiu concluir que nenhuma composição foi capaz de reduzir a libertação de COVs de modo a permitir a utilização de polímeros reciclados em maior percentagem num produto final. Para além disto, com o método GC-MS não foi possível a obtenção de resultados reprodutíveis, porém é possível denotar um potencial redutor para a composição aditivada com 5% β -CDs.

Palavras-chave (Tema):

Polímero reciclado, composição polimérica, COVs, GC-MS.

Abstract

The design and creation of polymer-based products has increased in the past few years both in Europe and worldwide. Due to an increase in production, there was also an increase on generated plastic waste. Thus, in order to constrain the amount produced, alternative methods have been pursued, namely the recycling of synthetic polymers, which is actually a concern for several production companies.

A major problem related to synthetic polymers waste is the emission of volatile organic compounds (VOCs). This issue has become a matter of growing concern for several companies, both in terms of environmental risk and predictable impact on indoor air quality, with important consequences for general human health. As a result, this project aims to reduce the release of VOCs from recycled polymers, through alternatives ways.

For this purpose, different additives were selected to be incorporated into the polymer through an extrusion composition process. The additives that were used for this purpose were BYK [®]-P 4200, β -cyclodextrins (β -CDs) and activated carbon (AC). For each additive, different compositions with different concentrations were tested. For BYK [®]-P 4200 and AC, the tested compositions were 1, 3 and 5% and for β -CDs compositions 2, 5 and 10% were used.

The presence of additives in the polymer's compositions was firstly confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), which allowed to confirm the incorporation of these components in the compositions. In order to evaluate the impact of different compositions of these additives on polymer properties, thermal analysis methods were performed, such as differential scanning calorimetry (DSC), and rheological analysis methods, including capillary rheometry and the determination of melt flow index (MFI). This characterization allowed corroborating the presence of additives in polymer compositions, as well as the preservation of the thermal and rheological properties of the base polymer.

In addition, a panel of evaluators and gas chromatography coupled to mass spectroscopy (GC-MS) were employed to quantify the VOCs released from polymeric compositions. For the quantification of VOCs by GC-MS, headspace extraction was performed, which required additional studies to establish the optimal conditions for extraction.

The quantification of VOCs through sensory analysis showed that neither of the prepared composition was able to reduce the release of VOCs from the base polymer. In addition, the GC-MS method performed did not allow to obtain reproducible results, though the results suggests that the composition with 5% β -CDs may have some potential on this regard.

Keywords (Topic):

Recycled polymer, polymer composition, VOCs, GC-MS.

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Índice

1.	Introdução	1
1.1.	Enquadramento e Apresentação do Projeto.....	1
1.2.	Contributos do Trabalho.....	1
1.3.	Organização da Tese.....	2
2.	Contexto e Estado da Arte.....	3
2.1.	Polímeros.....	3
2.2.	Processamento de polímeros.....	5
2.3.	Reciclagem de polímeros.....	7
2.4.	Melhoria do desempenho do polímero	8
2.4.1.	Aditivos	8
2.5.	Métodos de deteção e quantificação de COVs	11
2.6.	Métodos para caracterização de polímeros.....	12
3.	Descrição Técnica	15
3.1.	Materiais.....	15
3.1.1.	Composição polimérica	15
3.1.2.	Condições de acondicionamento	15
3.2.	Métodos	16
3.2.1.	Extrusão	16
3.2.2.	Espectroscopia de infravermelho por transformada de <i>Fourier</i>	17
3.2.3.	Calorimetria diferencial de varrimento	17
3.2.4.	Índice de fluidez.....	18
3.2.5.	Reometria capilar	18
3.2.6.	Painel de Avaliadores	18
3.2.7.	Extração <i>Headspace</i>	19
3.2.8.	Cromatografia gasosa - espectroscopia de massa.....	19
4.	Resultados e Discussão.....	21
4.1.	Composição polimérica	21
4.2.	Caracterização das composições poliméricas	23

4.2.1.	Espectroscopia de infravermelho por transformada de <i>Fourier</i>	23
4.2.2.	Calorimetria diferencial de varrimento	27
4.2.3.	Índice de fluidez.....	32
4.2.4.	Reometria capilar	33
4.3.	Identificação e quantificação de COVs	35
4.3.1.	Determinação por análise sensorial	35
4.3.2.	Determinação por GC-MS.....	35
5.	Conclusões.....	39
	Referências	42
Anexo 1	Caracterização polimérica	46
1.1.	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de <i>Fourier</i>	46
1.2.	Calorimetria diferencial de varrimento	52
1.3.	Índice de Fluidez	55
Anexo 2	Quantificação de COVs	56
2.1.	Extração sólido-líquido	56
2.2.	Otimização das condições da GC-MS	57
2.3.	Cromatogramas das composições.....	58
2.4.	Análise dos picos obtidos por GC-MS.....	64

Índice de Figuras

Figura 1- Produção mundial e europeia de plásticos entre 1950 e 2012. (PlasticsEurope, 2013).....	2
Figura 2 - Representação da estrutura macromolecular: termoplástico (a) e termoendurecido (b). (Ribeiro) 3	3
Figura 3 - Esquema representativo da produção de poliuretano. (Huntsman)	4
Figura 4 – Esquema típico de uma máquina de moldagem por injeção. (Chanda e Roy, 2006).....	6
Figura 5 - Esquema típico de uma extrusora de fuso único. (Chanda e Roy, 2006).....	7
Figura 6 - Estrutura da β -ciclodextrina. (Martin Del Valle, 2003).....	10
Figura 7 - Esquema e imagem de um vial com <i>headspace</i> . (Restek Corporation, 2000)	19
Figura 8- Imagens das composições poliméricas.	22
Figura 9 - Espectros de infravermelho do polímero reciclado antes e após extrusão.	23
Figura 10 - Espectros de infravermelho das β -CDs.....	24
Figura 11 - Espectro de infravermelho do BYK®-P 4200.....	24
Figura 12 - Espectros de infravermelho das composições com β -CDs.....	25
Figura 13 - Espectros de infravermelho das composições com BYK®-P 4200.	26
Figura 14 - Espectros de infravermelho das composições a 175 °C com carvão ativado.	26
Figura 15 - Espectros de infravermelho das composições a 220 °C com carvão ativado.	27
Figura 16- Curvas de DSC obtidas com a análise do polímero reciclado.....	28
Figura 17 - Curvas de DSC obtidas com a análise das β -CDs.	28
Figura 18 - Curvas de DSC obtidas com a análise do BYK®-P 4200.....	29
Figura 19 - Curva de DSC obtida durante a etapa de aquecimento das composições.....	30
Figura 20 - Curva de DSC c obtida durante a etapa de arrefecimento das composições.	31
Figura 21 - MFI para as composições a 175 °C.	32
Figura 22 - MFI para as composições a 220 °C.	33
Figura 23 - Variação da viscosidade em função da taxa de corte para as composições a 175 °C.....	34
Figura 24 - Variação da viscosidade em função da taxa de corte para as composições a 220 °C.....	34
Figura 25 - Cromatogramas do polímero reciclado - 1ª análise.....	36
Figura 26 - Áreas obtidas para o tempo de retenção de 8,35 min para as composições extrudidas a 175 °C.	37
Figura 27 - Áreas obtidas para o tempo de retenção de 8,35 min para as composições extrudidas a 220 °C.	37

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Condições da extrusão por composição	16
Tabela 2 - Tabela utilizada pelo painel de avaliadores para a análise sensorial.	19
Tabela 3 - Resultados das curvas de DSC obtidas com a análise do polímero controlo e aditivos	29
Tabela 4 - Resultados das curvas de DSC obtidas com a análise das composições	31
Tabela 5 - Avaliação sensorial das composições poliméricas.....	35

Notação e Glossário

m/z	Massa/carga	
T	Temperatura	°C
ΔH	Variação de Entalpia	J/g
$\%T$	Transmitância	%
A	Área corrigida	cont·min/g
v	Velocidade	rpm

Letras gregas

η	Viscosidade	Pa·s
$\dot{\gamma}$	Taxa de Corte	s ⁻¹

Índices

ph	Ponto de fusão
pc	Ponto de cristalização
eih	Início de fusão
eic	Início de cristalização
efh	Fim de fusão
efc	Fim de cristalização
h	Fusão
c	Cristalização
z	Zona da extrusora

Lista de Siglas

CA	Carvão Ativado
CeNTI	Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes
CITEVE	Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal
CD	Ciclodextrina
COVs	Compostos orgânicos voláteis
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento
<i>e-nose</i>	<i>Electronic-nose</i>
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
FID	Detetor de ionização de chama
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de <i>Fourier</i>

GC	Cromatografia gasosa
MFI	Índice de Fluidadez
MS	Espectroscopia de massa
PE	Polietileno
PET	Politereftalato de etileno
PP	Polipropileno
PR	Polímero Reciclado
PVC	Cloreto de polivinilo
TGA	Análise termogravimétrica
TPO	Termopoliolefina
TPU	Termopoliuretano

1. Introdução

1.1. Enquadramento e Apresentação do Projeto

A libertação de compostos orgânicos voláteis (COVs) por parte de formulações poliméricas é um assunto de crescente preocupação, o qual tem vindo a levantar muitas questões na comunidade científica nos últimos tempos. A emissão de COVs por parte dos polímeros reciclados é uma limitação que compromete bastante a sua utilização em diferentes aplicações por forma a reduzir não só o seu custo mas também a sua possibilidade de reutilização. Assim, é necessário formular polímeros que contenham polímeros reciclados com reduzida libertação de COVs.

O objetivo principal deste projeto é testar a utilização de diferentes aditivos na composição dos polímeros reciclados, e avaliar de que forma estes aditivos promovem a redução na quantidade de COVs libertados pelos produtos poliméricos. Adicionalmente pretende-se desenvolver um método de deteção e quantificação dos COVs libertados durante a composição, e para posterior caracterização dos produtos poliméricos preparados.

Para o desenvolvimento deste trabalho são necessários conhecimentos em diversas áreas como a engenharia, a química e a ciência dos materiais, o que faz com que este seja um projeto multidisciplinar. O CeNTI é um centro de investigação que desenvolve vários projetos de investigação, nomeadamente nas áreas acima referidas, sendo a formulação de polímeros reciclados com reduzida libertação de COVs uma das suas áreas de interesse. Posto isto, com este trabalho pretende-se encontrar uma solução que possa ser posta em prática pelo CeNTI ou mesmo por empresas produtoras de plásticos.

1.2. Contributos do Trabalho

Desde 1940, ano em que teve lugar a primeira produção à escala industrial de polímeros sintéticos (plásticos), a produção, o consumo e a taxa de resíduos sólidos de plástico originados aumentou consideravelmente, Figura 1. (Al-Salem, Lettieri e Baeyens, 2009)

Como se pode verificar pela análise da Figura 1, a produção cresceu de 1,7 para 288 Mton, a nível mundial, e de 0,35 para 57 Mton, a nível europeu. Por forma a reduzir esta produção elevada é necessário recorrer a processos de reciclagem de polímeros sintéticos. Assim, a reciclagem destes resíduos tem sido um assunto de foco de muitas empresas, tal como muitos investigadores nas últimas décadas.

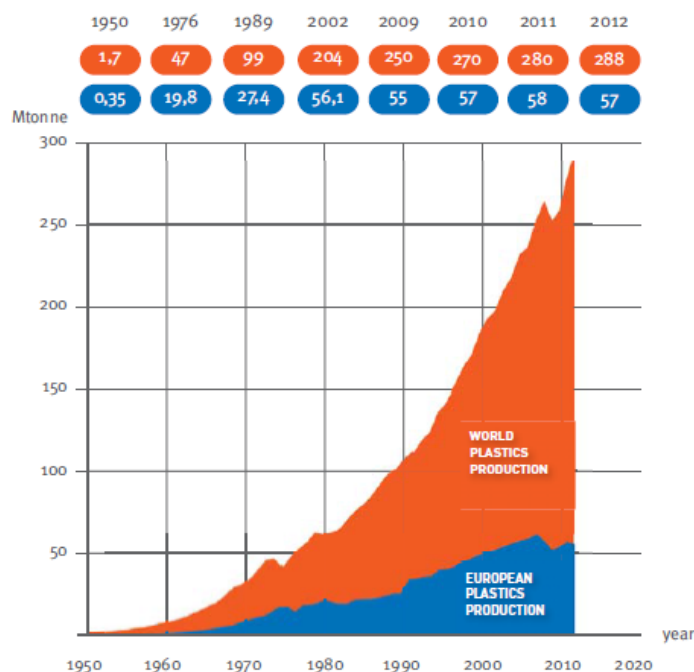


Figura 1- Produção mundial e europeia de plásticos entre 1950 e 2012. (PlasticsEurope, 2013)

Neste trabalho pretende-se testar a adição de aditivos por forma a reduzir a libertação de COVs por parte dos polímeros reciclados, o que permitirá a utilização destes numa maior percentagem relativamente à usada atualmente. A reciclagem de polímeros é uma ferramenta importante que permite melhorar a eficiência de consumo de energia e minimizar o impacto ambiental dos materiais plásticos. Apesar do progresso evidente na reutilização dos resíduos plásticos, a simples adição dos desperdícios aos polímeros puros ainda não tem a capacidade atrativa económica necessária, muito devido à perda de propriedades. Daí ser necessário estudar uma solução rentável para este problema. (Al-Salem, Lettieri e Baeyens, 2009)

1.3. Organização da Tese

Esta tese está dividida em quatro capítulos principais que contemplam o estado da arte, a descrição técnica, os resultados e respetiva discussão e por fim a conclusão.

No capítulo do estado da arte é feita uma contextualização do trabalho, onde consta uma breve apresentação dos materiais utilizados e dos métodos considerados. Neste capítulo também é referido o que já foi desenvolvido até ao momento nesta área de estudo. Na descrição técnica é feita uma exposição dos materiais utilizados tal como as condições em que foram trabalhados, bem como dos métodos utilizados e as condições de funcionamento dos equipamentos. Assim, é feita uma breve descrição do procedimento seguido. Nos resultados e discussão, como o próprio nome indica, são apresentados os resultados obtidos juntamente com uma discussão crítica dos mesmos. Por fim, nas conclusões estão presentes as principais constatações do trabalho, os objetivos atingidos comparativamente aos definidos no início, as propostas para um trabalho futuro ou para uma melhoria do trabalho atual e uma avaliação final de todo o projeto.

2. Contexto e Estado da Arte

2.1. Polímeros

Polímeros são longas cadeias constituídas por unidades estruturais, ligadas entre si, designadas por monómeros. Os monómeros, geralmente, são moléculas orgânicas que na sua composição apresentam uma ligação dupla ou, no mínimo, dois grupos funcionais ativos. Estas ligações e grupos reativos fazem com que o monómero seja mais propício a reagir, o que facilita a adição de uma molécula de monómero a outra. Quando esta adição ocorre, repetidamente, é produzido um polímero, e a este processo de adição de monómeros dá-se o nome de polimerização. (Chanda e Roy, 2006)

Consoante o seu comportamento de processamento térmico, os polímeros podem ser divididos em dois grandes grupos, os termoplásticos e os termoendurecidos. Os polímeros termoplásticos são conhecidos por amolecem quando aquecidos e podem ser reformulados, sendo que a sua nova forma pode ser mantida com o arrefecimento. Para estes, o processo descrito pode ser repetido várias vezes com o mínimo de degradação da estrutura polimérica. Estas propriedades devem-se à sua estrutura molecular, pois os termoplásticos são constituídos por macromoléculas lineares ou ligeiramente ramificadas, sendo a coesão intermolecular destes garantida por ligações fracas, Figura 2 (a). Quanto aos polímeros termoendurecidos, estes não podem ser amolecidos e reformulados por aquecimento. Apesar de serem moldáveis até um estado de processamento, acabam por definir um sólido rígido que não pode ser novamente amolecido. No caso dos termoendurecidos a sua estrutura é muito ramificada e a coesão intermolecular é assegurada por ligações químicas fortes, Figura 2 (b). Geralmente, os termoendurecidos são mais fortes e rígidos que os termoplásticos. (Idol e Lehman, 2004; Ribeiro)



Figura 2 - Representação da estrutura macromolecular: termoplástico (a) e termoendurecido (b). (Ribeiro)

O grupo dos termoplásticos é bastante abrangente, e exemplos deste tipo de polímeros são os termopoliuretanos (TPUs) e as termopoliiolefinas (TPOs).

Um TPU é um polímero que apresenta, na sua estrutura, monómeros de uretano. Os polímeros podem ser constituídos apenas por um tipo de monómero designando-se por homopolímeros, ou podem apresentar na sua estrutura diferentes monómeros, sendo assim denominados por copolímeros. Para além do homopolímero, existem também copolímeros de poliuretano muito comuns, criados quando três monómeros são combinados de uma forma específica. Os componentes individuais necessários para a

produção destes copolímeros são um polioli ou um diol de cadeia longa, um extensor de cadeia ou um diol de cadeia curta e um diisocianato. Na Figura 3 estão apresentadas as diferentes combinações destes três tipos de constituintes.

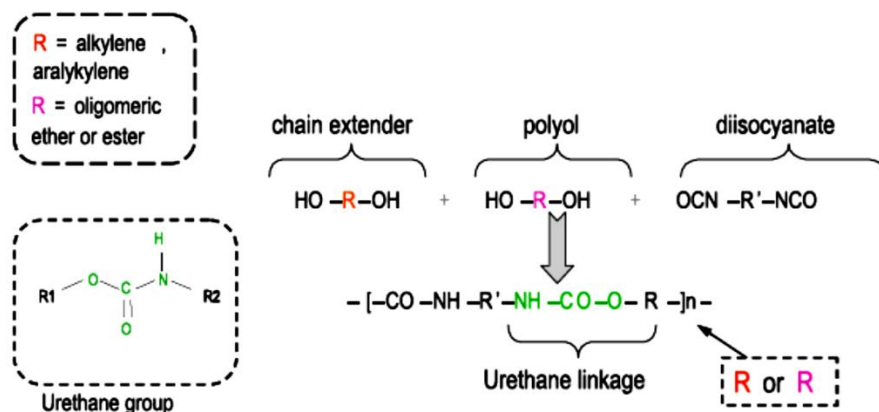


Figura 3 - Esquema representativo da produção de poliuretano. (Huntsman)

Dependendo dos monómeros que o constituem, o TPU pode ser dividido em três classes: poliéster, poliéter e policaprolactona. Os TPUs poliéster são compatíveis com cloreto de polivinilo (PVC) e outros plásticos polares. Estes possuem valor acrescentado devido às suas propriedades melhoradas, ao facto de não serem afetados por óleos e químicos e à sua excelente resistência à abrasão. Por outro lado, os TPUs poliéter são ligeiramente menores em peso específico que os poliéster e policaprolactona, oferecem flexibilidade a baixa temperatura e boa resiliência à abrasão e à quebra. Isto faz com que sejam apropriados para aplicações onde a água é uma consideração. Por último, os TPUs policaprolactona têm dureza e resistência semelhantes às dos TPUs poliéster combinadas com o desempenho a baixa temperatura e uma resistência relativamente alta à hidrólise. Este tipo de TPUs é uma matéria-prima ideal para vedações hidráulicas e pneumáticas.

De uma forma geral, o TPU é utilizado como um plástico de engenharia maleável ou como um substituto da borracha dura. É um material flexível e que pode ser extrudido ou modelado por injeção num equipamento convencional de produção de termoplásticos. Deste modo são criados componentes sólidos, tipicamente, utilizados para calçado; cabos e fios; mangueiras e tubos; filme e folha, entre outros produtos industriais. O TPU pode também ser composto para criar moldes plásticos robustos ou pode ainda ser processado utilizando solventes orgânicos para formar têxteis laminados, revestimentos protetores ou adesivos funcionais. (Nehrendt e Naber, 2009)

No que diz respeito à TPO, esta geralmente refere-se a uma classe de plásticos usada numa variedade de mercados e aplicações. Exemplos de polímeros pertencentes a esta classe são o polietileno (PE) e o polipropileno (PP). As TPOs são geralmente produto da mistura de polipropileno com copolímeros elásticos de etileno e da adição de outros enchimentos e aditivos. De uma forma geral, os constituintes das TPOs são utilizados com o intuito de conseguir as propriedades pretendidas de forma a melhorar o seu desempenho.

Assim, o PP providencia rigidez e estabilidade de temperatura, os elastómeros dão flexibilidade e força de impacto, os enchimentos transmitem maior rigidez e estabilidade dimensional e os aditivos melhoram o desempenho e a durabilidade. Usualmente, as TPOs são moldadas por injeção no artigo desejado porém, existe um aumento na utilização da extrusão/termoformação da folha e do perfil, e de outros processos. A principal aplicação deste termoplástico é no sector do transporte, incluindo o exterior automóvel e a fásia interior. (Drobny, 2007)

2.2. Processamento de polímeros

O tipo de processo a ser adotado depende não só das propriedades e características do polímero como também da forma do produto final.

Como já foi referido, os polímeros podem ser divididos em dois grupos consoante as suas características térmicas. Assim, enfatizando, os termoplásticos consistem em moléculas poliméricas longas que podem ou não ter grupos ou cadeias laterais. Caso estes grupos ou cadeias existam não estão ligados a outras moléculas poliméricas contíguas, podendo ser repetidamente fundidos ou solidificados pelo aquecimento ou arrefecimento, respetivamente. Durante o processo de moldagem destes polímeros não ocorre nenhuma alteração química. Os termoplásticos, geralmente, são obtidos na forma de grânulos. Por outro lado, durante o processo de fabrico, os polímeros termoendurecidos formam ligações cruzadas, entre os grupos reativos e as moléculas, que não podem ser amolecidas por aquecimento. Normalmente, os materiais termoendurecidos são fornecidos como um composto de moldagem parcialmente polimerizado ou líquido.

Com o avanço da tecnologia, a demarcação entre o processo de fabrico dos termoplásticos e dos termoendurecidos tem sido menos distinta. Os processos mais comuns para a produção dos materiais termoendurecidos são a compressão e a moldagem por transferência. Enquanto que para os termoplásticos os métodos mais usados são a extrusão e a moldagem por injeção. Contudo outros processos como a termoformação e o *melt spinning* também são muito utilizados. (Idol e Lehman, 2004)

A moldagem por injeção é reconhecida como a técnica de processamento mais utilizada para obter produtos finais a partir de elastómeros termoplásticos, devido à sua elevada produtividade. O processo consiste, essencialmente, em amolecer o material num cilindro aquecido e injetar sob pressão para dentro da cavidade do molde, onde endurece por arrefecimento. Cada passo é realizado numa zona separada do mesmo aparelho em funcionamento cíclico. Assim, as máquinas de moldagem por injeção baseiam-se num conjunto de etapas essenciais, Figura 4.

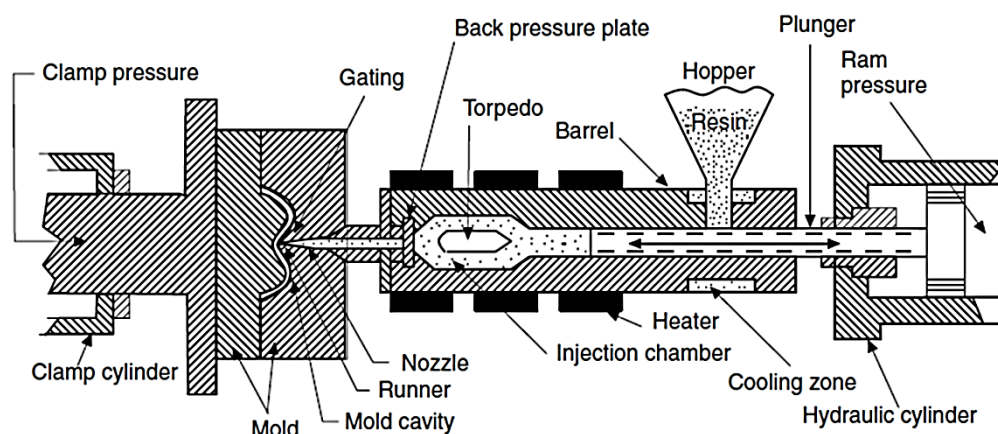


Figura 4 – Esquema típico de uma máquina de moldagem por injeção. (Chanda e Roy, 2006)

Primeiramente ocorre a plastificação que consiste no aquecimento e na fundição do plástico no plastificador seguida da injeção de um pequeno volume de material fundido, proveniente do plastificador, num molde fechado. Após a entrada no molde é feita a manutenção do material injetado sob pressão por um período específico de modo a prevenir o refluxo de fundição. Depois disto, para o termoplástico, procede-se à refrigeração da peça moldada até que esteja suficientemente rígida para ser ejetada. Por fim, abre-se o molde, ejeta-se a peça moldada, fecha-se novamente o molde para que este esteja pronto para iniciar o próximo ciclo. O processo de moldagem por injeção é capaz de produzir uma variedade de peças, incluindo molas, recipientes de armazenamento, peças mecânicas e painéis automotivos. (Chanda e Roy, 2006; Rosato, Rosato e Rosato, 2000; Shanks e Kong, 2012)

Uma das desvantagens deste equipamento é que as máquinas de injeção e os moldes são peças com custo elevado, consequência da gama de pressões elevadas necessárias e da complexidade do processo de controlo, para o correto funcionamento destes equipamentos. Para além disto, destaca-se que este processo é incapaz de produzir uma peça complexa numa operação única e rápida.

Tendo isto em consideração, a extrusão surge como outra técnica muito utilizada para os termoplásticos pois para além de ser um processo de fabrico de alto volume é também um processo essencial para ocorrer a fusão das matérias-primas de modo a moldá-las em diferentes perfis contínuos. O canal de extrusão é, convencionalmente, dividido em três zonas: zona de alimentação, zona de transição e zona de dosagem, Figura 5.

Assim, o elastómero termoplástico é alimentado ao cilindro onde entra em contacto com o fuso. O fuso rotativo força a deslocação do polímero no interior do cilindro que é aquecido à temperatura desejada. Depois disto, o material fundido passa por um filtro (*screen pack*) onde os contaminantes são removidos. A placa também cria uma pressão no cilindro que é necessária à uniformização adequada do polímero. Posto isto, o polímero entra no molde onde a secção transversal do produto extrudido é determinada, e segue para uma zona de arrefecimento por forma a solidificar. (Shanks e Kong, 2012)

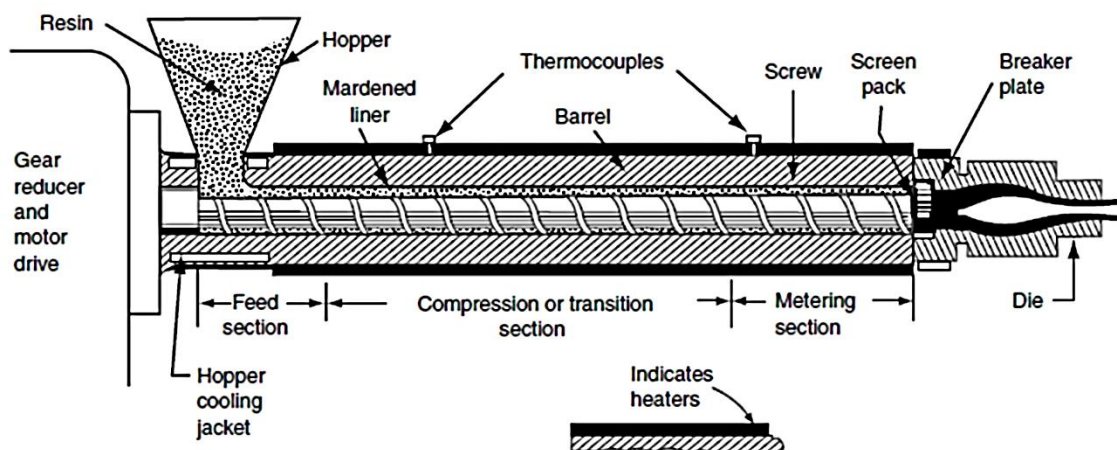


Figura 5 - Esquema típico de uma extrusora de fuso único. (Chanda e Roy, 2006)

Seguindo o esquema da Figura 5, a matéria-prima é alimentada, através de uma tremonha, diretamente para a zona de alimentação, esta apresenta uma geometria que permite que o material de alimentação caia facilmente de modo a entrar em contacto com o fuso que o irá transportar ao longo do cilindro. O fuso, como componente-chave da extrusora, possui três funções principais, a de alimentar e transportar a matéria-prima alimentada; a de fundir, comprimir e homogeneizar o material; e a de medir e bombear o material, a um fluxo constante, para o molde da extrusora. Assim, o material é transportado como um tampão sólido para a zona de transição onde é misturado, comprimido, derretido e plastificado. Posteriormente, o material chega à zona de dosagem sob a forma de uma massa fundida de plástico homogêneo adequado para extrusão. A função da zona de dosagem é reduzir o fluxo pulsante e assegurar uma velocidade de libertação uniforme através da cavidade do molde. (Chokshi e Zia, 2004)

O processamento dos polímeros leva à produção de desperdícios que não possuem qualquer finalidade, sendo que é necessário proceder à reciclagem destes.

2.3. Reciclagem de polímeros

Atualmente, são conhecidos quatro tipos de reciclagem de polímeros que são implementados de acordo com o tipo de produto obtido. Deste modo, a reciclagem primária consiste no reprocessamento de resíduos poliméricos do mesmo tipo, isto é, resíduos originados no processo de produção (rebarbas). A reciclagem secundária é o processamento de resíduos poliméricos de produtos com propriedades mais distintas, não sendo um processo tão exigente. Tanto a reciclagem primária como a reciclagem secundária são também conhecidas como reciclagem mecânica. A reciclagem terciária, ou reciclagem química, é definida pela recuperação de produtos químicos a partir dos resíduos poliméricos. Por fim, a reciclagem quaternária é a recuperação de energia a partir destes resíduos. (Hopewell, Dvorak e Kosior, 2009)

Mais especificamente, na reciclagem primária apenas os resíduos do termoplástico podem ser diretamente reprocessados, e são, geralmente, adicionados ao termoplástico puro. Este tipo de reciclagem acarreta alguns problemas, como a degradação do material, que resulta na perda de algumas propriedades, e a contaminação destes materiais. Relativamente à reciclagem secundária, esta é feita para uma mistura de resíduos de polímeros, o que implica a utilização de várias técnicas, as quais incluem o reprocessamento baseado na fundição homogénea, o uso de resíduos de polímeros como enchimento e a separação homogénea para frações mais pequenas para posterior processamento. A reciclagem terciária, também denominada de reciclagem química, consiste na desagregação química ou no *cracking* dos resíduos poliméricos de modo a recuperar monómeros que sejam indistinguíveis, em termos de propriedades, do monómero original. O conteúdo energético dos polímeros é recuperado quando ocorre a reciclagem quaternária. Na maioria dos casos os polímeros são misturados com outro tipo de resíduos e posteriormente queimados. A incineração de polímeros sem adição de outros resíduos dá origem a vários problemas e requer o uso de incineradores apropriados. (Chanda e Roy, 2006)

Como foi referido na descrição da reciclagem primária, a adição de desperdícios de termoplástico ao polímero puro acarreta alguns problemas e um dos mais preocupantes é a elevada libertação de COVs, que faz com que o produto final não esteja de acordo com as normas estabelecidas, o que limita desta vez a sua utilização.

2.4. Melhoria do desempenho do polímero

2.4.1. Aditivos

Os polímeros são utilizados como materiais de engenharia tanto como material puro ou como combinação com uma grande diversidade de aditivos. (Idol e Lehman, 2004) No caso dos polímeros termoplásticos os aditivos mais comuns incluem os materiais adicionados durante ou após a polimerização, de forma a impedir a degradação, durante a recuperação, secagem e composição do monómero, e também durante o armazenamento.

Dos vários tipos de aditivos existentes, salientam-se os antioxidantes, os agentes de nucleação, os corantes e os retardadores de chama. Os antioxidantes, tal como o nome indica, são utilizados para prevenir a oxidação e a degradação do polímero. Geralmente, os agentes de nucleação são introduzidos quando se pretende obter um elevado grau de cristalinidade tal como uma estrutura cristalina mais uniforme na fase dura. Relativamente aos corantes, estes aditivos são também mencionados como tinturas e pigmentos, que diferem no sentido em que as tinturas são solúveis em água e os pigmentos não. Outra das diferenças mais relevantes é que as tinturas são transparentes e as cores são produzidas por absorção da luz, ao passo que os pigmentos produzem cor através da dispersão das partículas finas por todo o polímero. Por último, os retardadores de chama são adicionados ao polímero por forma a retardar a ignição e a combustão do

mesmo, uma vez que a maioria dos termoplásticos é inflamável e de combustão fácil quando aquecidos a altas temperaturas. (Shanks e Kong, 2012)

- **Aditivos para redução da emissão de COVs**

A emissão de COVs dos materiais poliméricos é um assunto de crescente preocupação, quer em termos de risco ambiental e possível impacto sobre a qualidade do ar interior, quer em termos de saúde humana.

Os polímeros podem reter na sua estrutura uma grande gama de compostos de pequeno peso molecular, quer sejam resíduos resultantes do processo de síntese, quer sejam intencionalmente introduzidos no processo de fabrico, aditivos. Outros compostos orgânicos podem ser formados durante o processo de degradação da matriz polimérica ou até mesmo da degradação dos aditivos. Os polímeros reciclados podem, ainda, ter na sua composição COVs absorvidos do meio que os rodeava. (Vilaplanaa, et al., 2010)

Neste sentido já foram realizados vários estudos de deteção e quantificação de COVs emitidos por vários tipos de polímeros, utilizando diferentes métodos.

Em 2010, Vilaplanaa *et al.* decidiram definir o padrão de emissão de COVs dos polímeros estirénicos. Para isso, utilizaram microextração em fase sólida com *headspace* e cromatografia gasosa-espectroscopia de massa (GC-MS). Verificaram, então, que a maior parte dos compostos libertados eram aromáticos. Como era de esperar, o monómero (estireno) também foi um dos compostos mais emitidos por parte destes polímeros.

Outro estudo foi realizado por Dutraa *et al.*, em 2011, que tinha como objetivo estudar a eficiência dos processos de reciclagem. Assim, foram determinados os COVs presentes em politereftalato de etileno (PET) e polietileno de alta densidade reciclados, utilizando o mesmo método que o estudo anterior. Um dos resultados obtidos, por este grupo, foi a presença de compostos pertencentes aos grupos principais aromáticos, alcano e ftalato nestes polímeros reciclados. No mesmo ano foi estudada, também, a taxa de emissão de COVs por parte de mobília recém-produzida, utilizando um método de teste numa câmara de alta escala. Assim, para a mobília constituída maioritariamente por TPU, os grupos principais de compostos orgânicos emitidos foram aromático, carbonilo, alcano, terpeno, olefina halogenada, entre outros. (Ho, et al., 2011)

Já em 2013, Cregut *et al.* fizeram uma revisão sob a biodegradação de poliuretano e foram capazes de identificar os compostos libertados na síntese deste polímero e a respetiva toxicidade. Neste sentido, desenvolveram perspetivas realistas para o desenvolvimento de um processo de reciclagem sustentável.

Com o objetivo de reduzir a emissão de COVs por parte de polímeros reciclados, podem ser adicionados aditivos no processo de extrusão. O BYK®-P 4200, as ciclodextrinas (CDs) e o carvão ativado (CA) são aditivos que podem ser utilizados com este intuito.

O aditivo BYK®-P 4200 é considerado um agente de descascamento capaz de reduzir emissões de odor e de COVs nos compostos termoplásticos. Este aditivo está sob a forma de solução aquosa composta por substâncias poliméricas ativas adsorvidas num suporte de PP, e tanto pode ser utilizado em tintas como em plásticos. (BYK-Chemie GmbH, 2010)

Resultantes da conversão enzimática do amido, as CDs são oligossacarídeos cíclicos constituídos por seis, sete ou oito unidades de glicose, sendo denominadas como α , β ou γ -CDs, respetivamente. Quanto à sua estrutura toroidal, as CDs possuem uma superfície hidrófila, resultado dos grupos hidroxilo, que as torna solúveis em água e uma cavidade constituída por átomos de oxigénio e hidrogénio, o que lhes confere um carácter apolar. Como consequência disto, as CDs podem aprisionar outras moléculas apolares de dimensões apropriadas e vinculá-las por meio de interações dipolo-dipolo, ligação de hidrogénio ou forças de dispersão de London. As β -CDs, Figura 6, são as mais utilizadas devido ao seu custo e à sua larga aplicabilidade, pois têm demonstrado grande capacidade de inclusão de pequenos analitos de interesse nas áreas farmacêutica, química e ambiental. (Singh, Sharma e Banerjee, 2002)

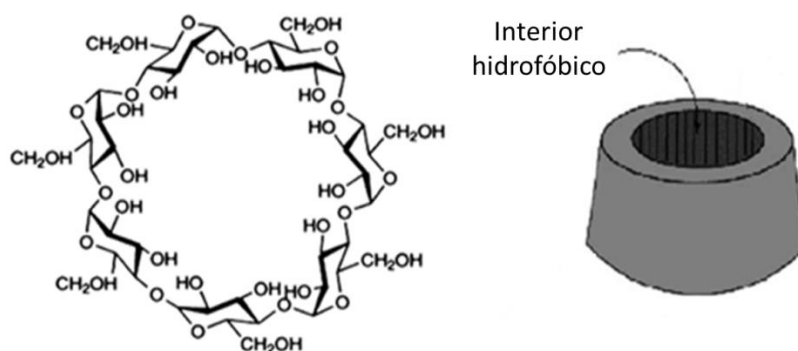


Figura 6 - Estrutura da β -ciclodextrina. (Martin Del Valle, 2003)

Estas CDs ocorrem naturalmente, contudo muitos derivados destas já foram sintetizados, sendo usualmente produzidos por substituição dos primeiro e segundo grupos hidroxilos por aminas, ésteres ou éteres. Dependendo deste substituinte, propriedades como a solubilidade, a estabilidade e o controlo da atividade química com moléculas hóspedes podem sofrer alterações. (Martin Del Valle, 2003)

A capacidade de inclusão de COVs por parte das CDs foi estudada por Fourmentin *et al.*, em 2006. Esta experiência teve como objetivo a redução destes compostos no ar poluído, e os resultados confirmaram a capacidade das CDs em complexar os COVs. Porém, esta propriedade depende muito da solubilidade das CDs e da complementaridade *host-guest*. Em 2013, Jenita *et al.* desenvolveram estudos de modelação molecular e estrutural de hidroxibenzaldeídos com CDs naturais e modificadas. Os espectros obtidos para todos os benzaldeídos nas CDs demonstraram a formação de complexos de inclusão de 1:1. Os resultados sugerem que as α e β -CDs são as que têm uma capacidade de complexação mais favorável e que o anel aromático de cada composto é totalmente incorporado nas CDs.

Por último, o carvão ativado é uma forma porosa de carbono obtida pela pirólise de materiais orgânicos. As matérias-primas mais utilizadas são resíduos de madeira, carvão vegetal, cascas de nozes, caroços de frutas, lenhite, turfa, osso, entre outras. A ativação compreende um processo que aumenta a área superficial do carvão e de outros materiais de carbono porosos. Este processo torna-se necessário, uma vez que, aquando da produção, os materiais de carbono porosos apresentam na sua estrutura um grande número de interstícios livres que tendem a ser preenchidos por substâncias que bloqueiam as entradas dos poros. Assim, a ativação consiste na abertura destes poros, sendo, essencialmente, uma oxidação parcial em que os resíduos de carbono que bloqueiam os poros são removidos por queima. O aumento adicional da porosidade pode ser conseguido por uma queima posterior ou então pela adição de agentes de ativação tais como ZnCl_2 , H_3PO_4 , KOH , entre outros. (Pierson, 1994) A existência de um elevado número de microporos no CA faz com que este possua uma elevada área superficial, propriedade física mais importante deste aditivo, uma vez que permite a adsorção física de gases ou vapores.

As principais aplicações do CA abrangem a remoção de cor e odor, a purificação da água, a remoção de gases tóxicos, a purificação do ar, a adsorção de iões metálicos, a farmacologia e a cromatografia. (Mohammad-Khah e Ansari, 2009)

2.5. Métodos de deteção e quantificação de COVs

Tanto para amostras gasosas como aquosas, a cromatografia gasosa (*GC-Gas Chromatography*) é o método de eleição para separar uma grande gama de COVs. Para quantificar os COVs, as técnicas mais utilizadas são a ionização de chama (*FID-Flame Ionization Detection*) e a espectroscopia de massa (*MS-Mass Spectrometric*). (Demeestere, et al., 2008)

A GC-MS é uma técnica que resulta da combinação de um método cromatográfico com um método espectral. De uma forma geral, a cromatografia separa os componentes da mistura para posterior análise e identificação por espectroscopia de massa. A acoplação destes métodos permite obter dados em função do tempo e em função da razão massa/carga (m/z). (Alves, 2010/2011)

O princípio de funcionamento de uma coluna de GC envolve a volatilização da amostra no injetor aquecido de um cromatógrafo gasoso seguida da separação dos componentes da mistura na coluna. Um gás de transporte (também referido como a fase móvel), geralmente hidrogénio ou hélio, é utilizado para transferir a amostra a partir do injetor, através da coluna, para um detetor ou um espectrómetro de massa. A separação dos componentes é determinada pela distribuição de cada componente entre a fase móvel e a fase estacionária. As moléculas de cada componente da amostra viajam através da coluna à mesma velocidade, sendo que saem da coluna numa determinada gama específica para cada componente. Assim, os compostos com diferentes tempos de retenção na coluna são fisicamente separados e seguidamente

detetados por espectroscopia de massa. (Materials Evaluation and Engineering, Inc., 2001; Sparkman, Penton e Kitson, 2011)

A MS é o sistema de deteção mais utilizado para a análise de COVs. A MS fornece informações espectrais únicas para identificar com precisão os componentes de eluição da coluna capilar. À medida que o composto sai da coluna é bombardeado com eletrões de alta energia e é quebrado em significativos fragmentos estruturalmente carregados. Estes fragmentos são separados de acordo com a sua razão m/z no analisador, por forma a produzir um padrão espectral único para o composto. (Sparkman, Penton e Kitson, 2011)

Outro método que pode ser utilizado para determinação dos COVs libertados é a tecnologia *electronic-nose* (*e-nose*). Os dispositivos conhecidos como *e-noses* foram projetados de modo a imitar o sistema olfativo dos mamíferos por forma a obter medições repetitivas, o que permite identificar e classificar misturas de aromas. Ao contrário de outros métodos analíticos, estes instrumentos permitem a identificação de misturas orgânicas como um todo, não discriminando espécies individuais presentes na mistura. Vários protótipos foram desenvolvidos de modo a identificar misturas complexas que contêm COVs de diferentes tipos. (Wilson e Baietto, 2009)

Em 2012, Delgado-Rodríguez *et al.* estudaram o uso de *e-nose* e GC-MS para detetar e monitorizar alguns COVs durante a compostagem de resíduos municipais. Estes fizeram uma análise comparativa entre as duas técnicas utilizadas e concluíram que a determinação da concentração de COVs indica um bom relacionamento entre estes dois procedimentos, exceto nas etapas finais de compostagem.

2.6. Métodos para caracterização de polímeros

Os polímeros reciclados podem ser constituídos por uma grande variedade de polímeros, deste modo devem ser realizados testes de modo a conhecer a composição do polímero reciclado. A espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier* acoplada a um acessório de Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR *Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Attenuated Total Reflectance*) é uma técnica baseada nas vibrações dos átomos de uma molécula. Um espectro de infravermelho é geralmente obtido pela passagem de radiação infravermelha através de uma amostra, e posterior determinação da fração de radiação incidente que é absorvida a uma determinada energia. A energia para a qual aparece um pico no espectro de absorção corresponde à frequência de vibração de uma parte de uma molécula da amostra. A espectroscopia de infravermelho pode ser utilizada para identificar a composição de polímeros, para monitorizar os processos de polimerização, para caracterizar a estrutura do polímero, para examinar as superfícies do polímero e ainda para investigar os processos de degradação do polímero. (Stuart, 2004)

A adição de aditivos nos polímeros reciclados não deve alterar as suas propriedades nem o seu desempenho. Para verificar a ocorrência ou não destas alterações existem várias técnicas analíticas que

permitem determinar as propriedades dos polímeros. Dois exemplos de métodos analíticos, utilizados com este intuito, são a análise térmica e a análise de fluidez.

A análise térmica mede as alterações físicas ou químicas de um material quando sujeito a mudanças de temperatura. Duas técnicas muito comuns são a calorimetria diferencial de varrimento (DSC-*Differential Scanning Calorimetry*) e a análise termogravimétrica (TGA-*Thermogravimetric Analysis*).

A DSC permite determinar a variação do fluxo de calor em função da temperatura numa amostra (cadinho com amostra) e numa referência (cadinho vazio), enquanto estas são sujeitas a um programa de temperatura. Na DSC o resultado é uma curva de fluxo de calor versus a temperatura, que permite determinar, nos ciclos de aquecimento, as temperaturas de transição vítrea, de fusão e a entalpia de fusão, ao passo que nos ciclos de arrefecimento as temperaturas de transição vítrea para o arrefecimento, a temperatura de cristalização e a entalpia de cristalização. (Klankcnik, Medved e Mrvar, 2010)

A TGA mede, de uma forma contínua, a massa de uma amostra em função da temperatura e do tempo. Neste método o cadinho que contém a amostra é posicionado numa balança de alta precisão e é sujeito a variações de temperatura em atmosfera controlada. O resultado da TGA pode ser uma curva de variação de massa em função do tempo ou da temperatura consoante o objetivo pretendido. A amostra pode estar numa atmosfera inerte, quando o gás utilizado é azoto, ou reativa, quando se utiliza ar. As alterações de peso observadas a temperaturas específicas podem ser devidas à volatilização de componentes da amostra (em atmosfera inerte) ou devidas a reações de oxidação/redução (em atmosfera reativa). Com este método é possível determinar a temperatura de início de degradação de polímeros.

Estes métodos são geralmente utilizados para determinar as propriedades dos materiais de polímeros orgânicos, em que a amostra é aquecida ou arrefecida de uma forma controlada ou mantida isotermicamente durante um período de tempo específico. (Chattopadhyay e Webster, 2009)

A análise de fluidez permite determinar as propriedades de processamento dos polímeros. Duas técnicas muito utilizadas são a reometria capilar e a determinação do índice de fluidez (MFI- *Melt Flow Index*).

A análise reológica é definida como o estudo do fluxo e da deformação da matéria e permite determinar as condições do processo e prever as propriedades do produto final e o seu desempenho. Tradicionalmente, os reómetros capilares têm sido utilizados para medir a viscosidade e a elasticidade dos materiais com taxas de corte elevadas. Assim, estes ensaios permitem prever e detetar erros de processamento e defeitos de origem reológica, permitindo ajustar as condições ideais de processamento.

Habitualmente, o reómetro capilar é utilizado para prever o comportamento do material a taxas de corte conhecidas a uma temperatura fixa. Este instrumento permite obter uma curva de fluxo onde é representada a viscosidade aparente em função da taxa de corte, que permite caracterizar o material como muito ou pouco viscoso. (Dao, et al., 2009)

O MFI de um determinado material é um parâmetro muito utilizado para controlo de qualidade. Isto deve-se, fundamentalmente, à facilidade de operação, à boa repetibilidade de resultados e ao baixo custo. Este teste é realizado para caracterização rápida do material, permitindo avaliar o processamento do mesmo de acordo com o seu fluxo.

Assim, o MFI resulta da medição da quantidade (em gramas) do material que flui através de um orifício de um tamanho especificado num determinado período de tempo (10 minutos). O procedimento é descrito na norma ASTM D 1238. Quanto maior for a quantidade medida, mais facilmente o material flui, sob uma dada temperatura e pressão. Este índice é inversamente relacionado com a viscosidade (resistência ao fluxo) e o peso molecular médio do material. Por outras palavras, quanto maior for a viscosidade ou o peso molecular, menor será o MFI. (Guerreiro, João e Real, 2012)

3. Descrição Técnica

3.1. Materiais

De modo a testar a redução da libertação de COVs, foi cedido pela TMG-Automotive, um polímero reciclado a partir das rebarbas do material utilizado nesta empresa. A composição do polímero fornecido é desconhecida e como se trata de uma mistura de polímeros não existe qualquer conhecimento sobre as suas propriedades.

Relativamente aos aditivos utilizados com o intuito de reduzir a libertação de COVs, o BYK®-P 4200 foi fornecido pelo grupo ADI-Portugal, e na sua ficha técnica é referida uma temperatura de fusão de 160 °C, as β -CDs foram fornecidas pela *Kleptose*®, apresentam uma massa molar de 1135 g/mol e uma pureza de 99%, por último, o carvão ativado com uma temperatura de ignição de 450 °C foi fornecido pela *Sigma Aldrich*®.

3.1.1. Composição polimérica

Foram produzidas várias composições contendo diferentes percentagens mássicas dos diferentes aditivos na composição de polímeros reciclados. Estas formulações foram preparadas por forma a avaliar a eficácia dos diferentes aditivos selecionados.

No caso das β -CDs as composições foram de 2, 5 e 10%, uma vez que já havia sido feito um pré-teste com uma composição de 5% optou-se por testar uma composição inferior e outra superior por forma a avaliar qual obteria melhores resultados. Por outro lado, para o BYK®-P 4200 as composições foram de 1, 3 e 5%, uma vez que a ficha técnica do mesmo recomenda a utilização de 0,5 a 2% deste aditivo. Para o carvão ativado foram testadas as mesmas composições que para este último, uma vez que é um pó pouco denso e seria impensável a composição de 10% em massa pois não permitiria a devida dispersão do mesmo pelo polímero.

3.1.2. Condições de acondicionamento

Após a realização da composição polimérica, as amostras obtidas foram divididas em dois sacos de plástico com barreira a gases e devidamente seladas e identificadas. Uma amostra de cada composição foi diretamente acondicionada a temperatura ambiente enquanto que a outra passou por um processo de secagem de 18 h a 40 °C e posteriormente foi acondicionada à temperatura ambiente, juntamente com as restantes. É de salientar que todas as amostras foram preservadas num local fechado, longe de qualquer fonte de luminosidade.

O armazenamento das amostras para as análises quantitativa e sensorial não ultrapassou o período de tempo de 7 dias, tempo indicado como válido para quantificação de COVs. (U.S. Environmental Protection Agency, 2013)

3.2. Métodos

3.2.1. Extrusão

Utilizou-se o processo de extrusão por composição na preparação das composições de polímero reciclado com os diferentes aditivos. As composições referidas foram preparadas numa extrusora co-rotativa com dois fusos, *Rondol Technology Ltd 21 mm Twinscrew*, com uma razão entre comprimento e diâmetro (L/D ratio) de 25. O perfil do fuso utilizado, *Chaotic Mixing*, possui elementos de transporte e de mistura apropriados à melhor homogeneização do fundido.

Antes da extrusão efetuou-se a mistura manual do polímero reciclado com o aditivo e ambos foram colocados numa tremonha de modo a darem entrada na extrusora na vertical, por ação gravimétrica. As massas tanto de polímero como de aditivo foram previamente pesadas de forma a obter composições com concentrações mássicas entre 1 e 10% dos diferentes aditivos.

A Tabela 1 resume as condições processuais utilizadas para a extrusão das diferentes composições preparadas.

Tabela 1 - Condições da extrusão por composição

Aditivos	β -CDs, BYK®-P 4200, CA	CA
$T_{\text{fieira}} (^{\circ}\text{C})$	175	210
$T_{z1} (^{\circ}\text{C})$	175	210
$T_{z2} (^{\circ}\text{C})$	180	215
$T_{z3} (^{\circ}\text{C})$	175	220
$T_{z4} (^{\circ}\text{C})$	175	220
$v_{\text{fuso}} (\text{rpm})$	20-30	50

Todas as composições foram realizadas nas mesmas condições à exceção do CA que devido às suas propriedades foi processado também a condições de temperatura superiores.

Usualmente, o processo de extrusão consiste no arrefecimento dos filamentos num banho com água à temperatura ambiente e na granulação do material. De forma a evitar o contacto com a água que aumentaria a humidade do material procedeu-se à otimização do processo sendo que foram aplicadas algumas alterações. Nomeadamente a forma do produto final foi alterada para filme e a passagem pelo banho de água foi removida tendo sido utilizado apenas o arrefecimento à temperatura ambiente. As composições obtidas foram utilizadas para a caracterização polimérica nomeadamente nos ensaios de

reometria capilar, índice de fluidez, calorimetria diferencial de varrimento e espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier* e para a quantificação de COVs por meio de um painel de avaliadores e por análise em cromatografia gasosa com espectroscopia de massa.

3.2.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier*

A espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier* acoplada a um acessório de reflexão total atenuada, permite de forma expedita analisar a presença dos aditivos no polímero reciclado. Os espectros de infravermelho foram obtidos em duplicado para cada composição pelo espectrómetro *FT-IR Spectrum 100 Series* da *Perkin Elmer*. O equipamento foi operado no modo de transmitância, e os espectros foram obtidos na gama de 4000-650 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} , sendo o número de varrimentos de 16. Estes espectros permitiram visualizar as vibrações resultantes das diferentes ligações químicas e posterior identificação.

3.2.3. Calorimetria diferencial de varrimento

De modo a obter as temperaturas e entalpias tanto de fusão como de cristalização dos polímeros e aditivos em estudo e das composições desenvolvidas recorreu-se a um calorímetro diferencial de varrimento, *Diamond DSC* da *Perkin Elmer*. Os ensaios foram realizados segundo um método interno do CeNTI baseado na norma ISO 11357-3 "*Plastics – Differential Scanning Calorimetry (DSC) – Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization*". Este método consiste na realização de um primeiro aquecimento para eliminação da história térmica do material seguido de um arrefecimento e de outro aquecimento para determinação das temperaturas e entalpias de fusão e cristalização. Entre estas etapas de análise dinâmica é efetuada uma isotérmica à temperatura de ensaio durante 5 minutos para estabilização do equipamento.

Os ensaios realizados para as amostras em estudo foram efetuados a uma velocidade de varrimento igual a 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de azoto, no intervalo de temperaturas entre -90 e 250 $^{\circ}\text{C}$.

Devido às propriedades térmicas referidas na ficha de segurança, as β -CDs degradam-se a temperaturas elevadas e é desconhecida a temperatura de degradação do BYK[®]-P 4200, por esse motivo tanto os ensaios das composições poliméricas como do polímero base foram efetuados no intervalo de temperaturas entre -90 e 250 $^{\circ}\text{C}$. Assim sendo, foi feito um primeiro aquecimento de -90 a 250 $^{\circ}\text{C}$, a uma velocidade de varrimento de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, seguido de uma isotérmica a 250 $^{\circ}\text{C}$, posteriormente ocorreu o arrefecimento de 250 $^{\circ}\text{C}$ para -90 $^{\circ}\text{C}$, a 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, com isotérmica a -90 $^{\circ}\text{C}$ durante 5 min. Por fim procedeu-se a um segundo aquecimento igual ao primeiro. Estes ensaios foram realizados apenas para as composições com concentrações mais elevadas de aditivo e para o polímero base. Através da análise das curvas obtidas pode obter-se as temperaturas de fusão, T_{ph} , e de cristalização T_{pc} , bem como as entalpias de fusão, ΔH_h , e de cristalização, ΔH_c .

3.2.4. Índice de fluidez

O índice de fluidez foi determinado pelo equipamento CEAST *Melt Flow Modular Line*, de acordo com a norma ASTM D 1238 “*Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer*”. Este método de ensaio compreende um tempo de pré-aquecimento especificado, a extrusão do polímero através de uma fieira com um comprimento e diâmetro de orifício especificados sob condições prescritas de temperatura, carga, e posição do êmbolo no cilindro.

Os ensaios de MFI foram realizados em todas as amostras, após estas estarem secas. Este equipamento é constituído por uma câmara de aquecimento, a qual foi colocada a 190 °C, onde foram introduzidas cerca de 8 g de amostra. Após o pré-aquecimento, também definido como tempo de fusão, de 360 s, o material foi forçado a atravessar o capilar por meio da aplicação de uma carga de 15 kg. Todos os ensaios foram repetidos de modo a avaliar a concordância dos resultados. Em cada ensaio, é recolhida uma quantidade de material após um determinado tempo (tempo de corte), esta amostra é pesada e normalizada para o número de gramas que seriam extrudidas em 10 minutos. Assim sendo, o valor de MFI é expresso em gramas por 10 minutos (g/10 min).

3.2.5. Reometria capilar

A viscosidade de todas as composições e das amostras de polímero reciclado sem aditivos foi estudada utilizando um reómetro capilar *Rosand RH2000* da *Malvern*. Os ensaios foram realizados segundo um método interno do CeNTI baseado nas normas ISO 11443, ASTM D3835 “*Determination of Properties of Polymeric Materials by Means of a Capillary Rheometer*”. O método A da ISO 11443 é coincidente com a norma ASTM D3835; em ambas as normas o teste é realizado por meio de um reómetro capilar, impondo uma série de taxas de corte pré-determinadas sobre o material fundido por meio de extrusão através de uma fieira capilar. A pressão do fluido que atinge a fieira é gravada e os dados resultantes podem então ser analisados para determinar as propriedades de fluxo.

Os ensaios foram realizados em duplicado, a uma temperatura inicial de 190 °C, em que se fez variar a taxa de corte, $\dot{\gamma}$, de 100 a 5000 s⁻¹, perfazendo um total de 8 estágios. Com estes ensaios foi possível determinar a viscosidade, η , de cada composição.

3.2.6. Pannel de Avaliadores

Por forma a determinar a capacidade de implementação das composições num produto final recorreu-se à análise sensorial. Este método foi conduzido por um pannel de avaliadores treinados da TMG-Automotive.

Para a análise foram utilizadas as amostras mais concentradas que foram introduzidas numa campânula e mantidas a 80 °C durante 2 h de modo a proporcionar a liberação de COVs. A identificação das amostras foi feita de modo a que o pannel não tivesse conhecimento da composição analisada.

Uma vez concluído este período de estabilização dos COVs libertados procedeu-se à análise sensorial do ar circundante à amostra. Após esta análise, cada membro do painel procedeu ao preenchimento de uma tabela, Tabela 2, em que classificaram as amostras como “ok” quando cumpridos os requisitos de emissão de COVs e “não ok” no caso contrário.

Tabela 2 - Tabela utilizada pelo painel de avaliadores para a análise sensorial.

Amostra	Avaliação
20140620_A	
20140620_C	
20140620_F	
20140620_H	
20140620_I	
20140620_L	

3.2.7. Extração *Headspace*

A extração *headspace* é normalmente acoplada à cromatografia gasosa. Este método é utilizado para identificar e quantificar COVs tanto em amostras líquidas como sólidas. Neste método a amostra é mantida no interior de um vial selado e é aquecida até que ocorra o equilíbrio de COVs entre a amostra e a fase gasosa acima da amostra. (Möller, Strömberg e Karlsson, 2008)

Deste modo, a amostra de *headspace* foi preparada colocando cerca de 3-4 g de polímero num *vial* que foi fechado sob pressão com uma tampa de alumínio com septo de PTFE/butyl, da *Supelco*, Figura 7.

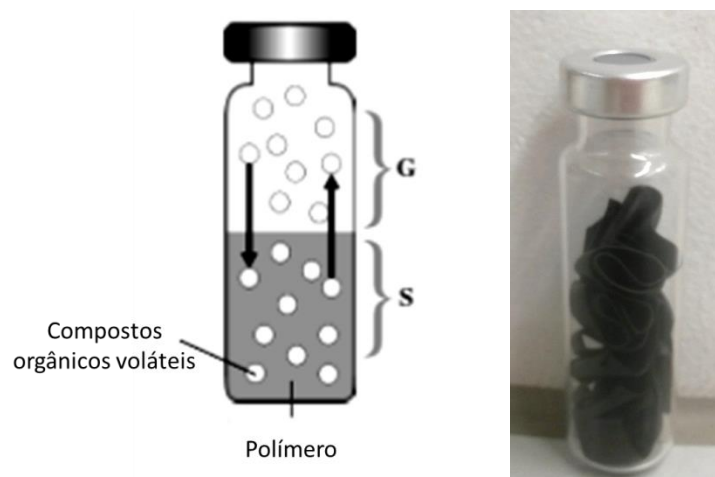


Figura 7 - Esquema e imagem de um vial com *headspace*. (Restek Corporation, 2000)

Antes da injeção na coluna as amostras sofreram uma pré-secagem de 3 h a 80 °C de modo a proporcionar a libertação de COVs.

3.2.8. Cromatografia gasosa - espectroscopia de massa

A identificação e quantificação dos COVs foram efetuadas por GC-MS. A análise foi efetuada num cromatógrafo *Varian CP 3800* equipado com um injetor *split/splitless*, uma coluna apolar *WCOT fused silica*

BR-5 ms e um espectrofotômetro de massa MS *Varian Saturn* 2200. O gás de arraste utilizado foi hélio a um caudal constante de 1,2 mL/min e a temperatura de injeção foi mantida a 260 °C. A temperatura do forno foi programada do seguinte modo: isotérmica (70 °C) durante 1 min, incremento de 70 °C até 220 °C a 15 °C/min, isotérmica (220 °C) durante 7 min, incremento de 220 °C até 260 °C a 50 °C/min e finalmente isotérmica (260 °C) durante 5 min, perfazendo um tempo de corrida total de 24 min e 20 s. Os espectros de MS foram obtidos para valores de m/z entre os 40 e 550.

Para a análise de *headspace* foi utilizada uma *Headspace Syringe HD-type* da PAL System cujo volume correspondeu ao volume injetado de amostra que foi de 1 mL.

Antes de cada análise foi também feita uma limpeza à coluna cromatográfica antes da primeira injeção diária no GC-MS. Para além disto foram inseridas amostras de polímero reciclado base a cada quatro ensaios de modo a haver corroboração de resultados.

4. Resultados e Discussão

4.1. Composição polimérica

A composição polimérica foi realizada por extrusão, segundo as condições mencionadas no capítulo anterior. No decorrer deste processo foram detetadas algumas dificuldades, nomeadamente a dispersão heterogênea dos aditivos para as composições mais concentradas e as condições limite de trabalho.

Relativamente à primeira dificuldade, denotou-se a má dispersão das β -CDs no polímero reciclado para a composição de 10%, o mesmo se verificou no caso do CA uma vez que é um pó pouco denso e a massa correspondente à composição de 5% representa uma grande quantidade de pó para o polímero reciclado utilizado. Assim, estas foram apenas utilizadas na caracterização polimérica, uma vez que se fosse provado que as composições mais concentradas não alterariam as propriedades, as mais baixas também não o fariam.

Acerca da segunda dificuldade encontrada, uma vez que o polímero idealmente deve ser extrudido a 220 °C, a extrusão à temperatura de 175 °C fez com que a pressão na fiação atingisse 85 bar, aquando da composição polimérica. Para além disto, os valores de torque estiveram entre os 80 a 90%, que para ser contrariado foi necessário estabelecer uma rotação dos fusos de 20 a 30 rpm. Estas condições de trabalho estão no limite da extrusora e não atingem valores de produção compatíveis com os necessários a nível industrial. Estas condições limite poderiam ser suprimidas pelo aumento da temperatura, porém não é conhecida a temperatura de degradação do BYK®-P 4200 devido à impossibilidade de utilização da análise termogravimétrica para determinação dessa temperatura, e é sabido que a temperaturas elevadas ocorre a degradação das β -CDs. Deste modo, foi necessário assegurar temperaturas mais baixas para não se correr o risco destes aditivos se degradarem durante o processo de extrusão.

Por outro lado, para o carvão ativado foi possível produzir composições a temperaturas superiores a 200 °C, não ocorrendo qualquer um dos problemas anteriormente referidos. O que torna esta composição com carvão ativado mais favorável à aplicação a nível industrial uma vez que não acarreta tantos custos.

Para além disto, foi possível constatar a diferença em termos visuais das composições em comparação com o polímero controlo. Desta forma, na Figura 8, estão apresentadas imagens de cada composição.



Figura 8- Imagens das composições poliméricas.

Pela observação das amostras, é notório o aumento da porosidade do polímero em todas as composições com exceção da composição aditivada com 1% CA extrudida a 175 °C. Também é possível verificar que para as composições mais concentradas existe uma maior rugosidade. Sendo que de todas as composições, as aditivadas com CA são as que apresentam uma morfologia mais semelhante à do polímero controle.

Em forma de conclusão, estas diferenças de morfologia podem significar a mudança de alguma das propriedades do polímero reciclado.

4.2. Caracterização das composições poliméricas

4.2.1. Espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier*

Como já foi referido a espectroscopia de infravermelho é uma técnica que pode ser usada para identificar moléculas através da análise das suas ligações. Assim, numa primeira fase foram obtidos os espectros de infravermelho do polímero reciclado e dos aditivos de modo a identificar quais os picos característicos de cada um destes. Os espectros obtidos para o polímero reciclado estão apresentados na Figura 9.

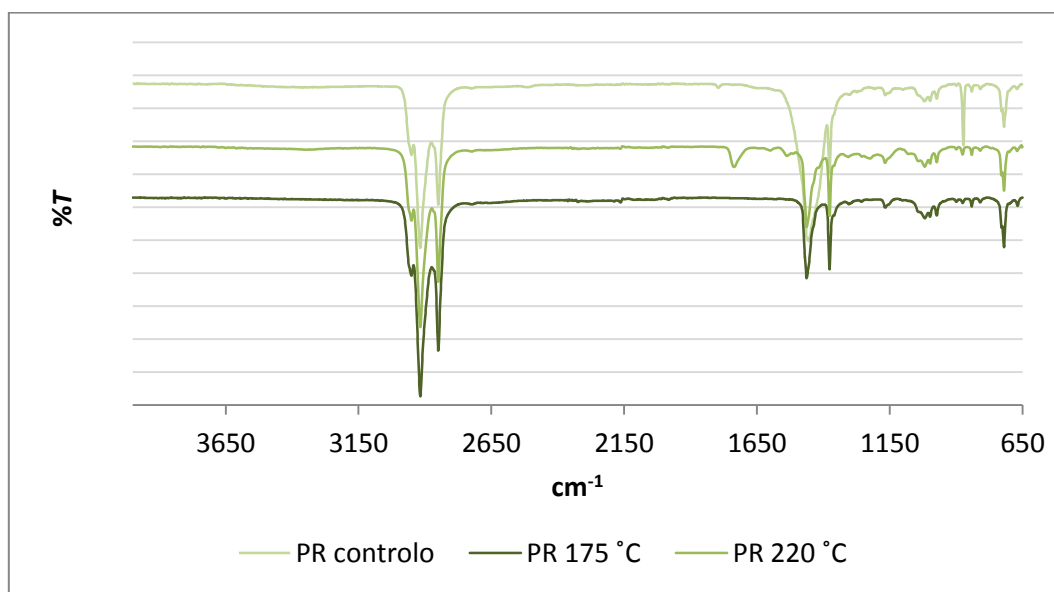


Figura 9 - Espectros de infravermelho do polímero reciclado antes e após extrusão.

Como se pode verificar pela análise dos espectros, o polímero apresenta os mesmos picos tanto antes como depois da extrusão, o que já era previsível uma vez que a extrusão não altera as ligações do polímero. Este polímero apresenta algumas bandas entre os 700 e os 1000 cm^{-1} que estão associadas à vibração de balanço da ligação simples C-H. Para além destas, pode-se observar uma banda intensa a 1380 cm^{-1} que corresponde à ligação C-H do grupo CH_2 , sendo uma vibração de tesoura, e uma banda a 1456 cm^{-1} que corresponde também a uma ligação C-H mas do grupo CH_3 assimétrico, e corresponde a uma vibração de deformação. Por último estão representadas duas bandas na zona do 2950 cm^{-1} que correspondem à ligação C-H do CH_3 assimétrico, sendo uma vibração de estiramento. (Socrates, 2005)

Para as β -CDs, Figura 10, as bandas entre 950 e 700 cm^{-1} correspondem à vibração de deformação das ligações C-H e às vibrações de pulsação no ciclo glucopirranose. As bandas entres os 1030 e 1200 cm^{-1} são bandas de absorção das vibrações de valência do C-O nos grupos éter e hidroxilo das β -CDs. Entre os 1200 e 1400 cm^{-1} estão representadas as bandas de absorção das vibrações de deformação das ligações C-H nos grupos hidroxilo primário e secundário das β -CDs. Por último, a 2925 cm^{-1} subsistem as bandas de C-H das vibrações de valência nos grupos CH e CH_2 . (Roik e Belyakova, 2011)

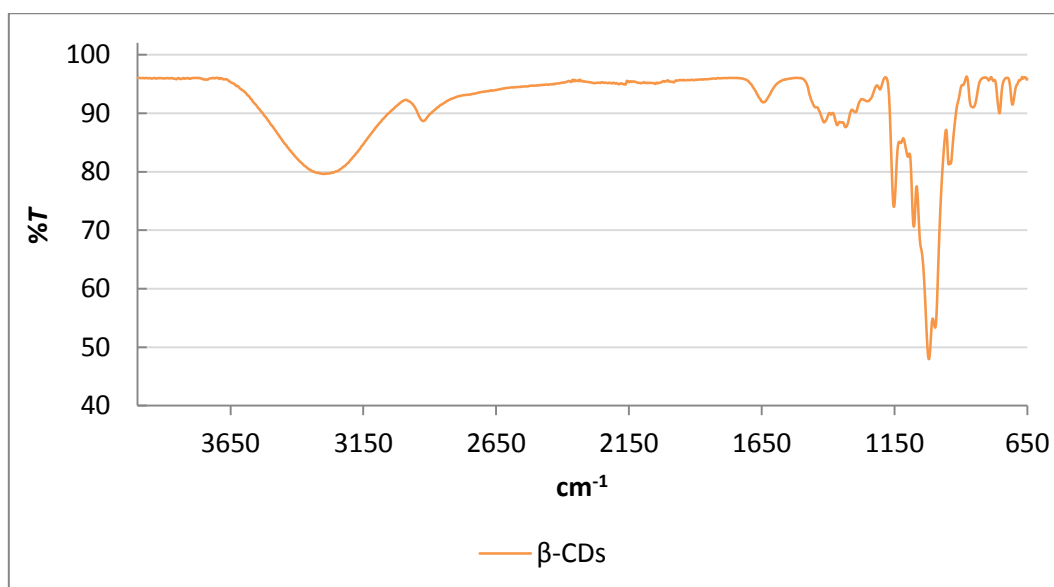


Figura 10 - Espectros de infravermelho das β -CDs.

Relativamente ao BYK®-P 4200, Figura 11, a banda a 840 cm^{-1} é resultado da vibração de balanço da ligação C-H, a 1376 cm^{-1} está presente a vibração de tesoura do CH_2 , a 1455 cm^{-1} está representada a vibração de deformação do CH_3 assimétrico, e a 2956 cm^{-1} está a banda correspondente à vibração de estiramento do CH_3 assimétrico. Estas bandas são características do polipropileno que é o polímero utilizado como base do aditivo. (Socrates, 2005)

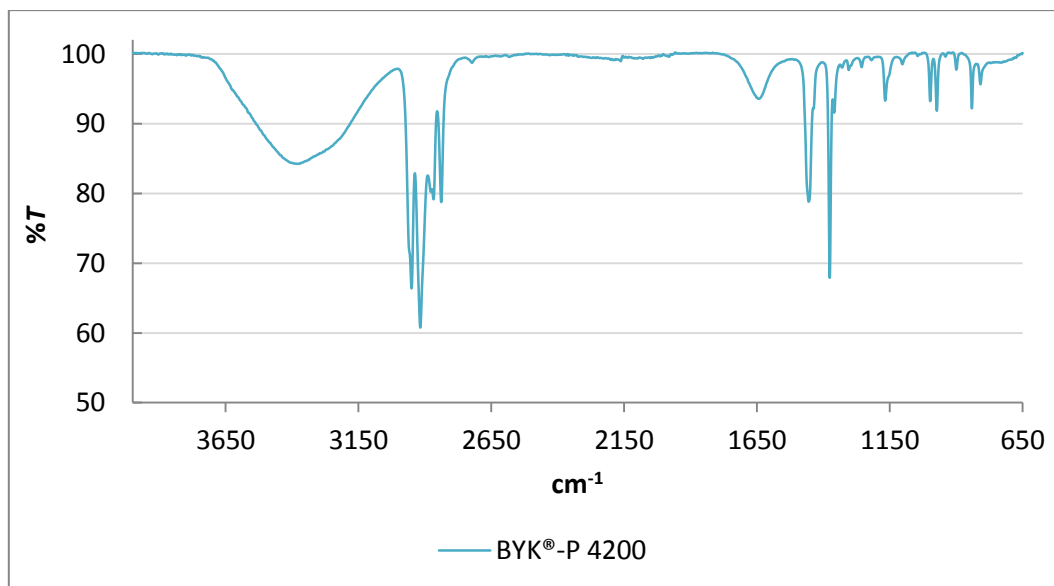


Figura 11 - Espectro de infravermelho do BYK®-P 4200.

Para ambos os aditivos estão presentes as bandas a $1644\text{-}1645\text{ cm}^{-1}$ e $3278\text{-}3375\text{ cm}^{-1}$ que correspondem às ligações O-H da água de cristalização, sendo a primeira uma vibração de deformação e a segunda correspondente ao estado sólido. Por último, o carvão ativado como absorve na zona do infravermelho não apresenta nenhuma banda no espectro infravermelho. (Socrates, 2005)

De igual forma, procedeu-se à obtenção dos espectros de infravermelho para as composições para posterior comparação com o espectro obtido para o polímero base.

Na Figura 12 estão representados os espectros de infravermelho das composições com β -CDs.

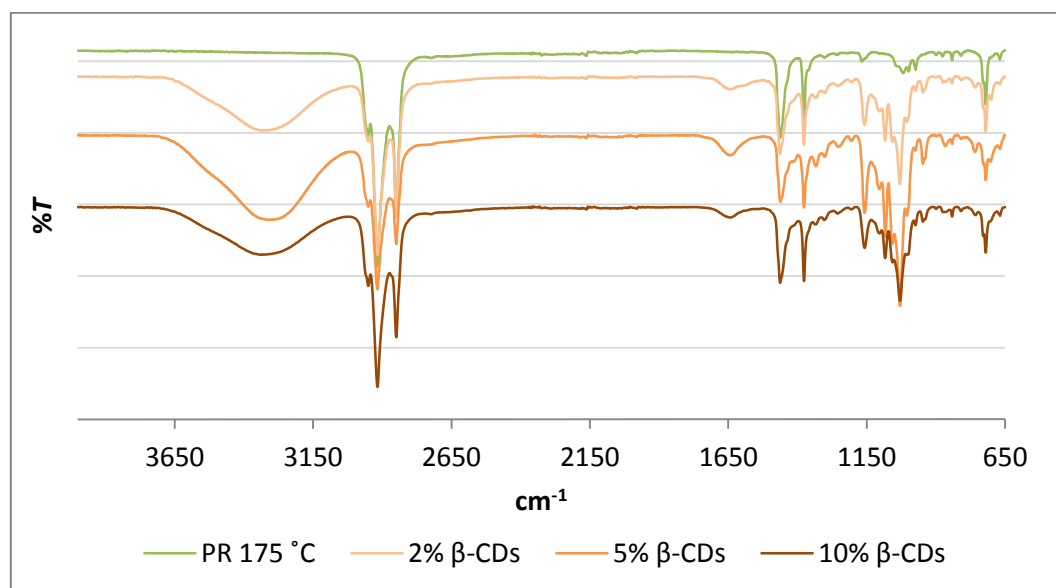


Figura 12 - Espectros de infravermelho das composições com β -CDs.

Na comparação entre as composições aditivadas com β -CDs e o polímero reciclado são notórias algumas diferenças. Particularmente na gama dos 950 e 700 cm^{-1} estão presentes as bandas características da vibração de deformação das ligações C-H e à vibração de deformação das ligações C-H, respetivamente. A 1030 e 1200 cm^{-1} estão representadas as bandas características do ciclo glucopirranose, correspondendo a vibrações de pulsação, e as bandas de absorção das vibrações de valência do C-O nos grupos éter e hidroxilo das β -CDs, respetivamente. Para além destas também são consideráveis as diferenças entre os 1200 e 1400 cm^{-1} das bandas características dos grupos hidroxilo primário e secundário das β -CDs, resultantes da absorção das vibrações de deformação das ligações C-H, como já foi mencionado acima.

Por outro lado foram também analisados os espectros de infravermelho do BYK®-P 4200 que estão presentes na Figura 13.

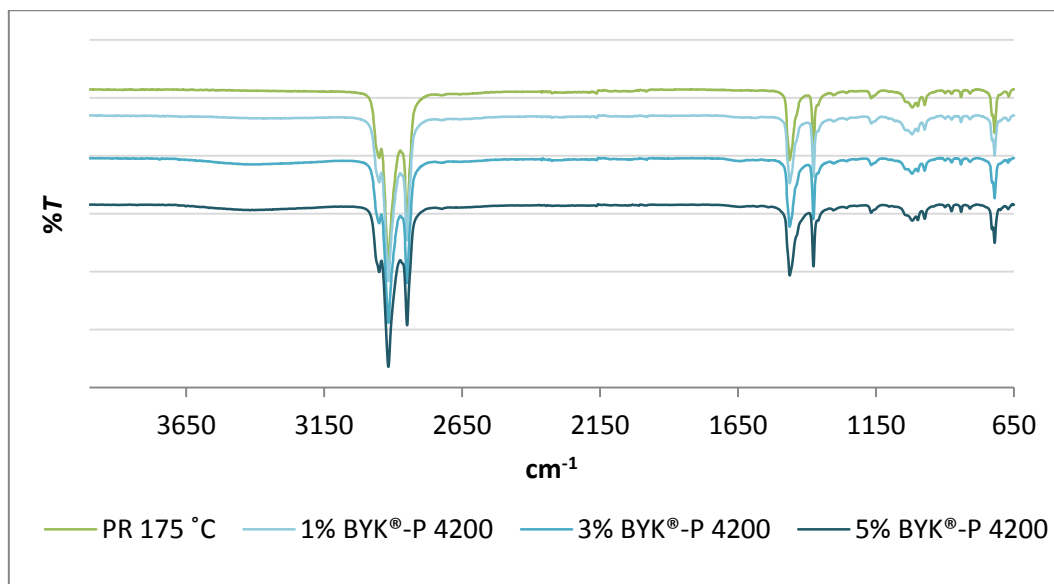


Figura 13 - Espectros de infravermelho das composições com BYK®-P 4200.

Relativamente às composições com BYK®-P 4200 não são evidentes diferenças uma vez que o aditivo apresenta como bandas características as referentes ao polímero polipropileno que são coincidentes com as do polímero reciclado. Para estes espectros verifica-se apenas a existência de água de cristalização confirmada pela banda presente entre 3278-3375 cm^{-1} .

Por último, os espectros obtidos para as composições com carvão ativado tanto a 175 °C, Figura 14, como a 220 °C, Figura 15, não apresentam grandes variações.

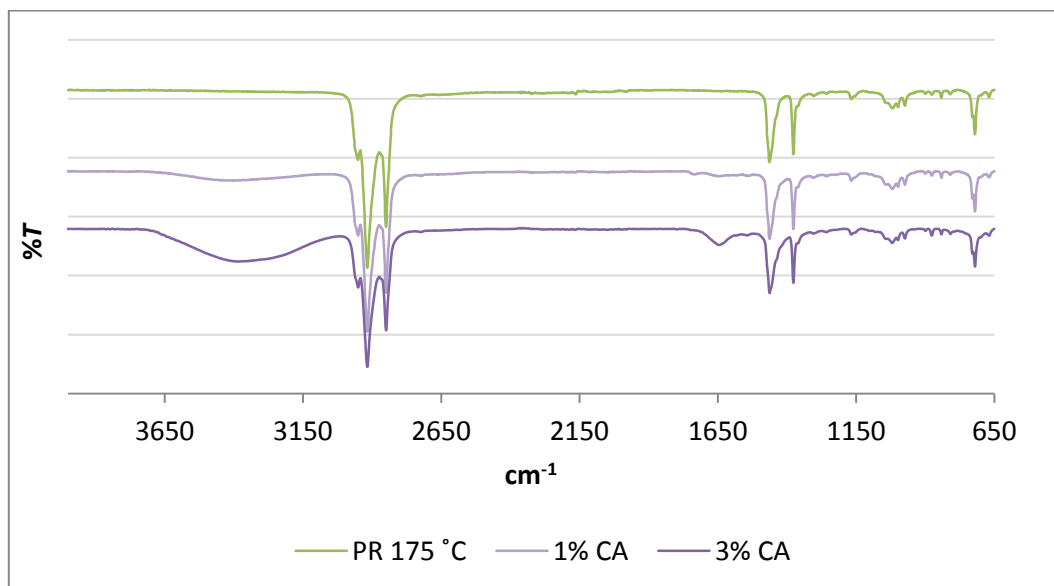


Figura 14 - Espectros de infravermelho das composições a 175 °C com carvão ativado.

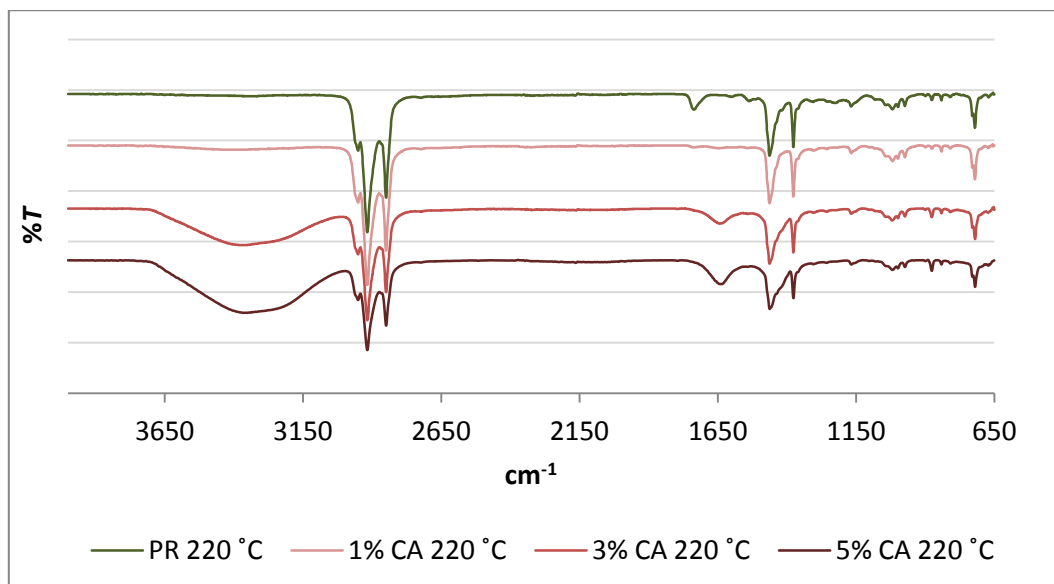


Figura 15 - Espectros de infravermelho das composições a 220 °C com carvão ativado.

Por observação destes espectros é notória uma banda característica da água de cristalização entre 3300-3400 cm^{-1} que corresponde à ligação O-H correspondente ao estado sólido.

Para as diferentes composições foram realizados no mínimo dois ensaios de modo a aferir a existência de aditivo no polímero reciclado. Estes ensaios encontram-se no Anexo 1 - 1.1. Findo isto, com esta análise de espectros de infravermelho é possível corroborar a presença dos aditivos em todas as composições.

4.2.2. Calorimetria diferencial de varrimento

A calorimetria diferencial de varrimento foi realizada de modo a avaliar a interação dos aditivos com o polímero reciclado. Assim, num primeiro passo foi realizado um ensaio de DSC ao polímero reciclado, às β -CDs e ao BYK®-P 4200, cujos resultados estão apresentados nas Figura 16, Figura 17 e Figura 18, respetivamente. Nestas figuras não se apresenta a curva de DSC obtida para o carvão ativado, uma vez que na gama de temperaturas de análise (-90 a 250 °C) não foram obtidos quaisquer picos.

Assim, na Figura 16 estão representadas as curvas DSC obtidas para o primeiro aquecimento e para o arrefecimento do polímero reciclado.

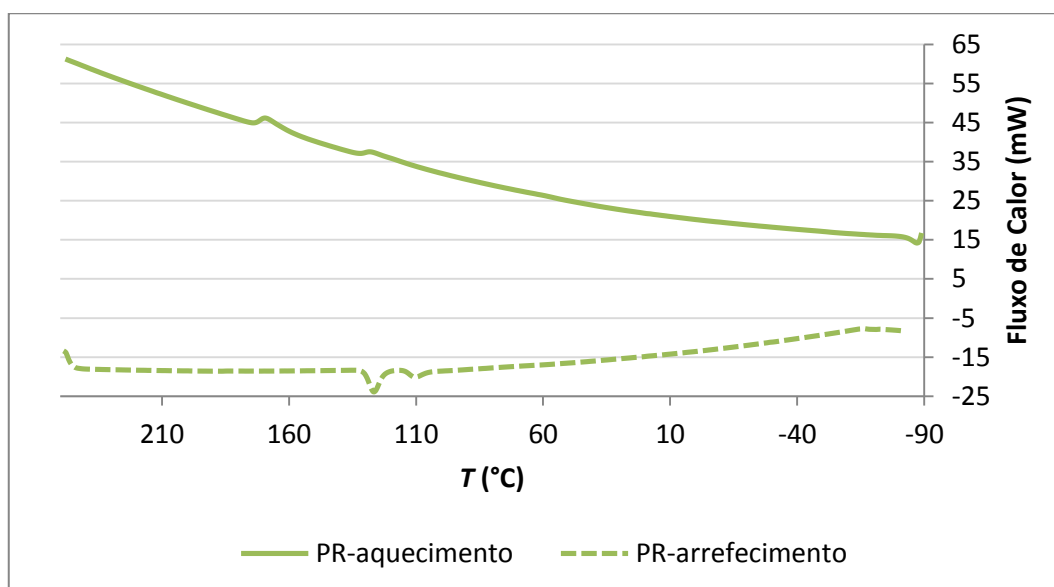


Figura 16- Curvas de DSC obtidas com a análise do polímero reciclado.

Como se pode verificar pela análise das curvas de DSC o polímero reciclado aparenta ser constituído por dois polímeros diferentes, uma vez que se observam dois picos distintos durante a etapa de aquecimento e arrefecimento da amostra, nomeadamente a 126 e 166 °C e a 110 e 125 °C, respetivamente.

Relativamente às β -CDs, foram também representadas as curvas DSC para o primeiro aquecimento e para o arrefecimento, Figura 17.

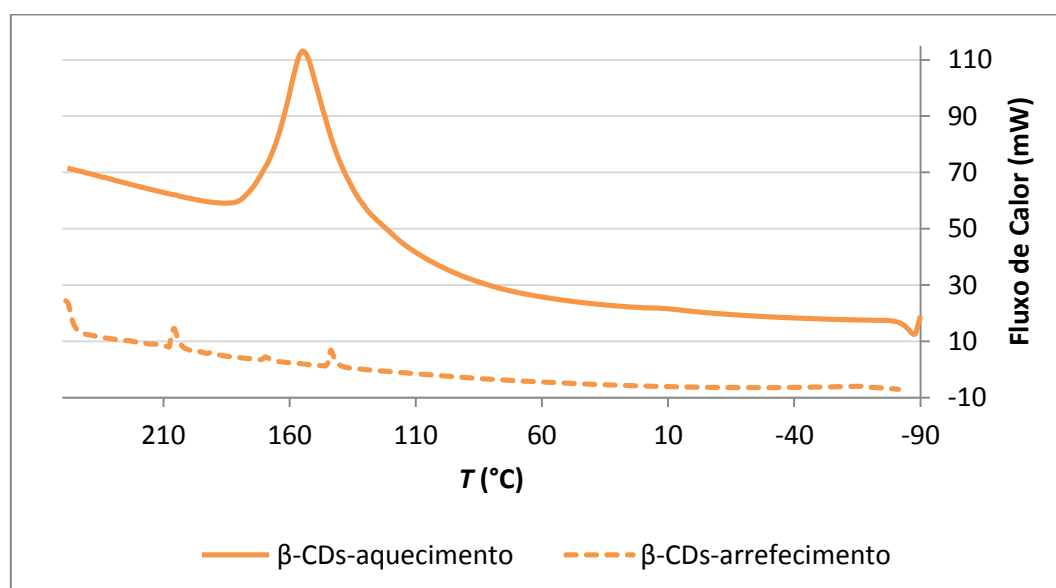


Figura 17 - Curvas de DSC obtidas com a análise das β -CDs.

Como se verifica pela análise da Figura 17, as β -CDs apresentam uma temperatura de fusão de 155 °C. Na curva representativa do arrefecimento deste aditivo observa-se apenas ruído, provavelmente devido à degradação térmica do material durante o ensaio.

Finalmente, na Figura 18, estão apresentadas as mesmas curvas para o BYK®-P 4200.

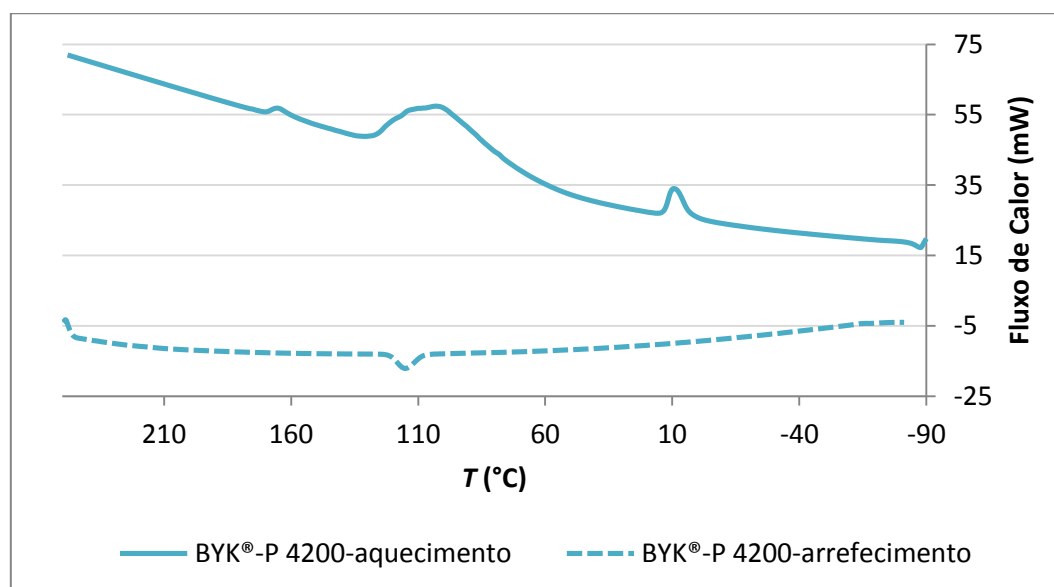


Figura 18 - Curvas de DSC obtidas com a análise do BYK®-P 4200.

Relativamente ao BYK®-P 4200 são observados 3 picos no aquecimento correspondentes às temperaturas de 9, 101 e 165 °C, enquanto que no arrefecimento se verifica um pico apenas à temperatura de 115 °C. A presença de apenas um pico no arrefecimento pressupõe a evaporação da água e a degradação do composto que funciona como aditivo, existindo apenas a temperatura de cristalização do polímero base do aditivo. Isto também pode ser corroborado pela presença de um pico apenas no segundo aquecimento, Anexo 1 – 1.2.

As temperaturas e as entalpias de fusão e de cristalização dos picos observados nas curvas de DSC das amostras analisadas estão apresentadas de forma resumida na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados das curvas de DSC obtidas com a análise do polímero controlo e aditivos

Amostra	T_{ph} (°C)		ΔH_h (kJ/kg)			T_{pc} (°C)		ΔH_c (kJ/kg)	
PR controlo	126	166	16,0	20,7		110	126	-10,5	-19,9
β -CDs	155		357,7			-		-	
BYK®-P 4200	9	101	165	85,9	823,9	29,1	115	-54,9	
Carvão ativado	-		-			-		-	

De uma forma resumida é possível denotar que o polímero reciclado e os aditivos apresentam as temperaturas e as entalpias de fusão e de cristalização diferentes. Uma vez que o intuito deste método é verificar a preservação das propriedades poliméricas é esperado que as composições apresentem temperaturas e entalpias semelhantes às presentes na tabela para o polímero controlo.

Analogamente foram realizados ensaios para as composições aditivadas com 10% de β -CDs, 5% de BYK®-P 4200, 3% de CA para a extrusão a 175 °C e 5% de CA para a extrusão a 220 °C. Nas Figura 19 e Figura 20, estão representadas as curvas de DSC das composições, obtidas durante a etapa de aquecimento e arrefecimento, respetivamente.

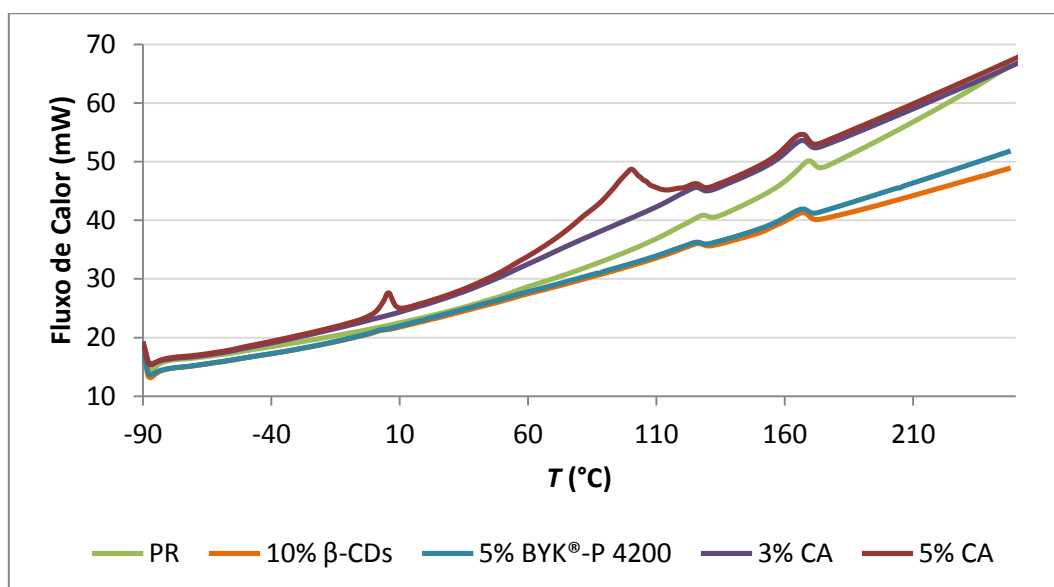


Figura 19 - Curva de DSC obtida durante a etapa de aquecimento das composições.

Quanto ao aquecimento, as curvas representadas são referentes ao primeiro aquecimento, uma vez que aparentemente há degradação térmica dos aditivos durante o ensaio.

Pela observação da Figura 19 pode constatar-se que todas as composições, à exceção da composição com 5% de CA, apresentam as temperaturas de fusão do polímero reciclado, sendo por isso possível concluir que este aditivo não altera as suas propriedades térmicas.

Para a composição aditivada com 5% de CA as diferenças denotadas são devidas à eliminação da história térmica do polímero. Como foi avaliado o primeiro aquecimento a história térmica do polímero não foi eliminada. Pelo Anexo 1 – 1.2. é possível verificar que os picos obtidos no segundo aquecimento são coincidentes com os do polímero base, o que corrobora que esta composição também não altera as propriedades térmicas do polímero.

No que diz respeito ao arrefecimento, Figura 20, todas as composições apresentam as mesmas temperaturas de cristalização do polímero reciclado.

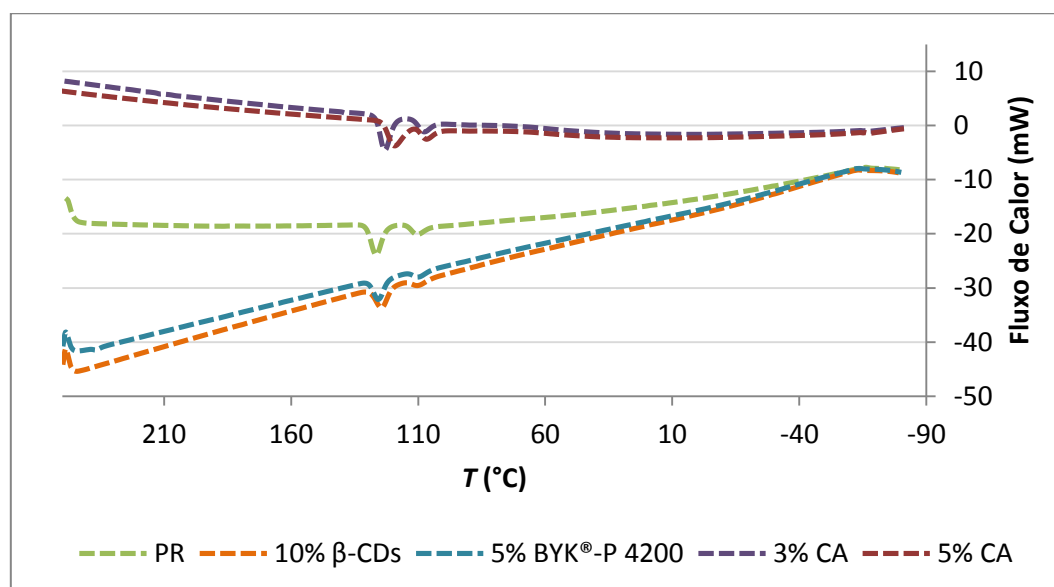


Figura 20 - Curva de DSC c obtida durante a etapa de arrefecimento das composições.

Nesta figura, apenas é visível um pequeno desvio na composição com 5% CA, que não é significativo.

Posto isto, na Tabela 4 estão sintetizadas as temperaturas e as entalpias de fusão e de cristalização das diferentes composições.

Tabela 4 - Resultados das curvas de DSC obtidas com a análise das composições

Amostra	T_{ph} (°C)			ΔH_h (kJ/kg)			T_{pc} (°C)		ΔH_c (kJ/kg)	
PR 175 °C	127	169		6,4	20,7		110	127	-13,7	-21,9
10% β-CDs	125	166		13,0	21,4		110	124	-6,5	-17,6
5% BYK®-P 4200	125	166		13,0	17,8		110	126	-1,1	-22,1
3% CA	124	166		12,6	18,5		108	123	-9,1	-6,2
PR 220 °C	125	167		5,2	13,8		109	126	-9,6	-22,3
5% CA 220 °C	6	100	167	10,2	128,7	14,0	107	119	-5,3	-11,2

Ao contrário do esperado as composições apesar de apresentarem as mesmas temperaturas de fusão e cristalização do polímero controlo não apresentam os mesmos valores de entalpia o que pode significar diferentes cristalinidades. Sendo que quanto maior for a entalpia de fusão maior será a cristalinidade. (Luda, Brunella e Guaratto, 2013)

Concluído o estudo de DSC foi possível afirmar que as propriedades térmicas do polímero reciclado não sofreram alterações devidas à presença dos aditivos. Porém é visível uma diferença nas entalpias de fusão e cristalização que correspondem a diferentes graus de cristalização, o que era previsto uma vez que a imagem visual das composições é bastante diferente da do polímero controlo, como foi mencionado anteriormente.

4.2.3. Índice de fluidez

O índice de fluidez é um parâmetro muito utilizado para controlo de qualidade, que permite avaliar o processamento dos polímeros de acordo com o seu fluxo. O intuito da utilização deste método foi a comparação das propriedades reológicas do polímero e das composições de forma a avaliar o seu processamento.

Primeiramente os ensaios foram realizados para as composições extrudidas a 175 °C, Figura 21.

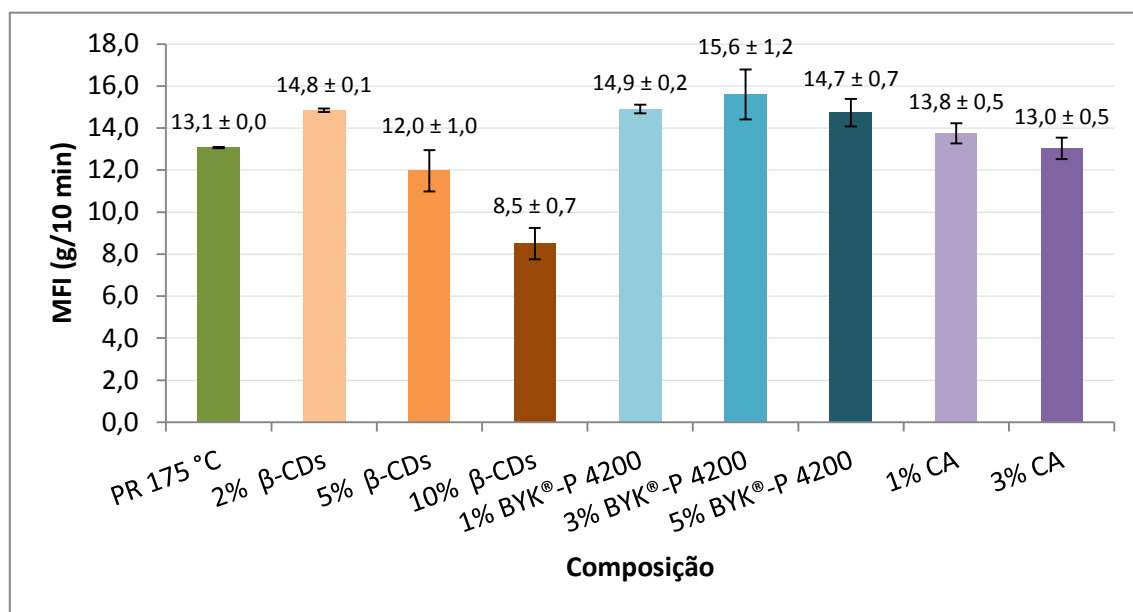


Figura 21 - MFI para as composições a 175 °C.

Pela observação dos resultados, verifica-se que os valores de MFI variaram de forma desigual para os diferentes aditivos. A adição de aditivos ao polímero reciclado pressupõe a diminuição do MFI uma vez que com o aumento das concentrações denotou-se maior dificuldade de extrusão, mesmo não sendo significativa. Como já foi referido o MFI diminui com o aumento da viscosidade ou do peso molecular. Para as β-CDs a composição mais baixa apresentou um MFI superior ao do polímero reciclado e para composições mais altas, como seria de esperar, este valor diminuiu. Estes valores de MFI não são concordantes uma vez que na composição de 2% de β-CDs o MFI aumentou. No caso do BYK®-P 4200 todas as composições apresentaram valores de MFI superiores ao do polímero reciclado, sendo que esta alteração se pode dever à possível redução da massa molecular. Para as composições com CA os valores de MFI foram na mesma unidade que o do polímero reciclado. Apesar destas ligeiras diferenças, este resultado não é significativo para o processamento do polímero.

Na Figura 22 estão apresentados os resultados do MFI para as composições de CA extrudidas a 220 °C.

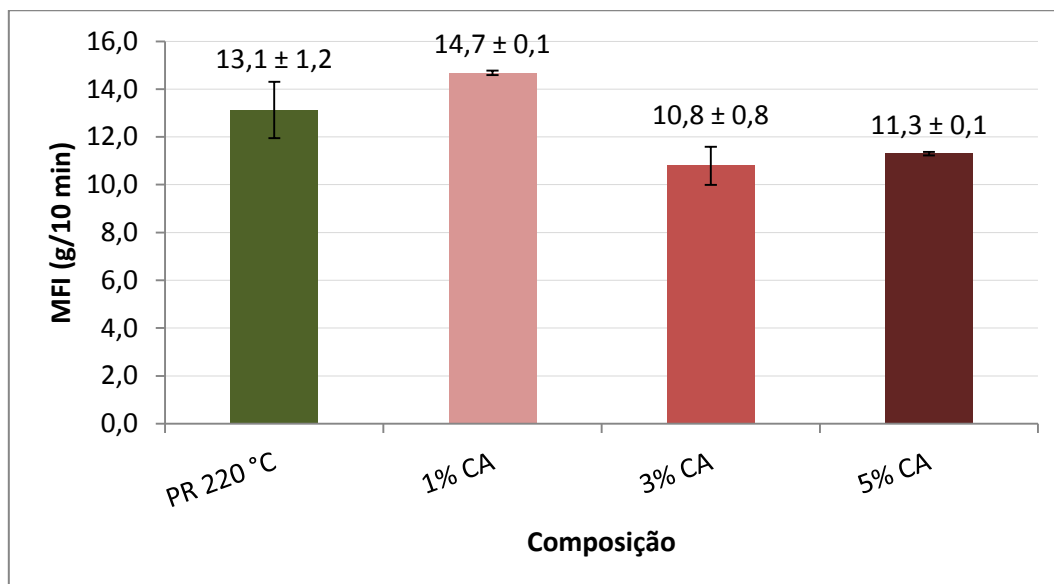


Figura 22 - MFI para as composições a 220 °C.

Neste caso, acontece o aumento na composição mais baixa e uma redução nas composições mais altas, sendo que a composição intermédia apresenta um menor valor de MFI. Isto pode revelar que a composição aditivada com 1% CA não é suficiente para alterar as propriedades do polímero, enquanto que as de 3 e 5% diminuem os resultados de MFI mas não de forma significativa.

O índice de fluidez foi determinado, no mínimo, em duplicado para cada composição, sendo este resultado apresentado no Anexo 1 – 1.3. Em forma de conclusão, todas as composições apresentam valores entre os 10 e os 15 g/10 min sendo que não são esperadas grandes diferenças no processamento das mesmas.

4.2.4. Reometria capilar

A viscosidade é uma das mais importantes propriedades dos polímeros tendo em consideração o processamento. Enquanto que a maioria dos fluidos micromoleculares apresentam um comportamento Newtoniano, os polímeros demonstram uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de corte a uma dada temperatura. A este comportamento dá-se o nome de pseudoplástico. (Department of Polymer Engineering, 2007)

Como se pode verificar pela análise da Figura 23, o perfil de viscosidade em função da taxa de corte apresenta um comportamento pseudoplástico. Este comportamento verifica-se não só para o polímero reciclado como também para as composições, não variando significativamente os valores de viscosidade para as taxas de corte aplicadas.

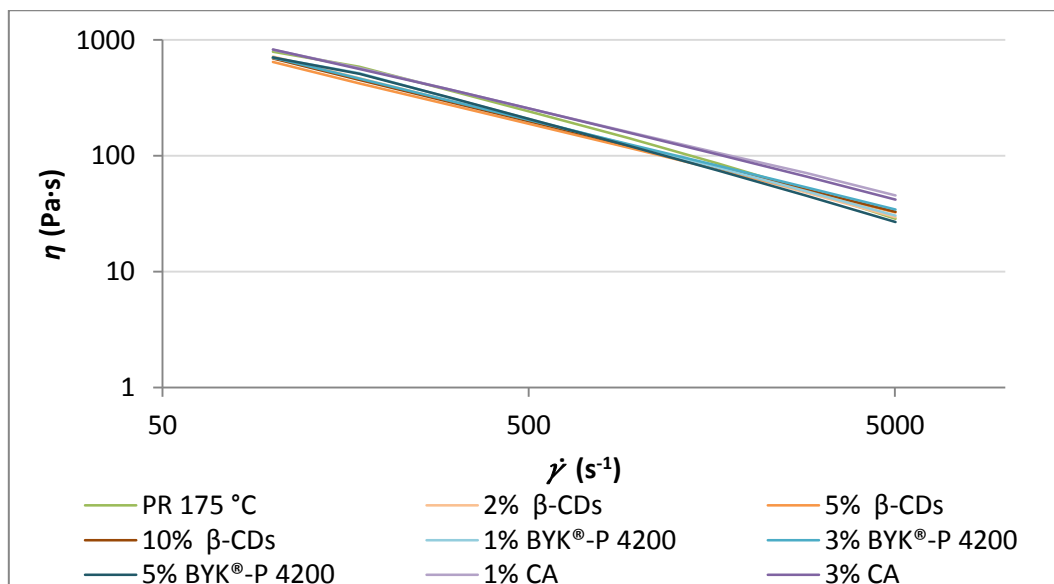


Figura 23 - Variação da viscosidade em função da taxa de corte para as composições a 175 °C.

Relativamente às composições aditivadas com CA a 220 °C é possível denotar o mesmo comportamento que as restantes, Figura 24.

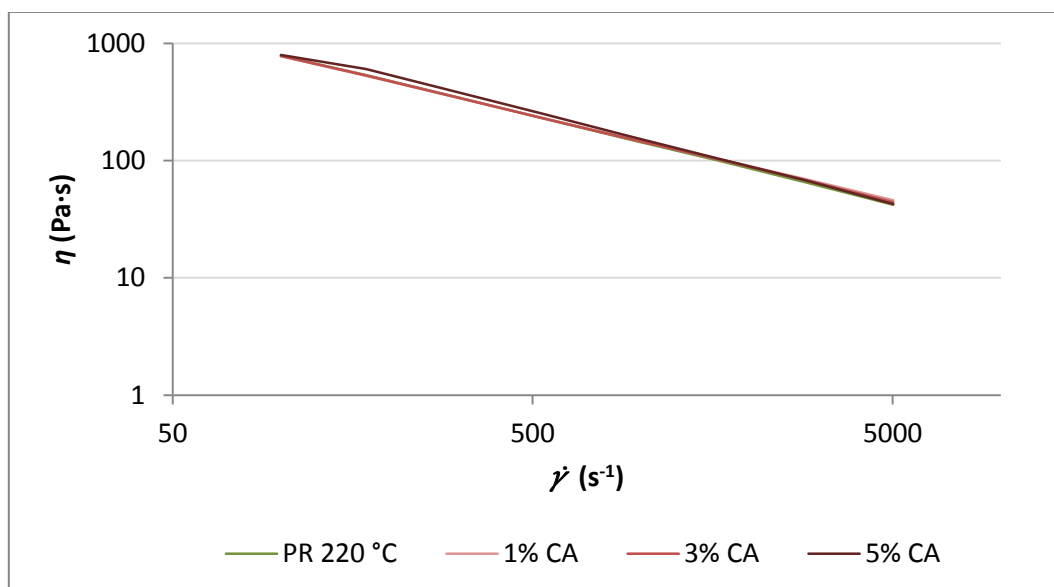


Figura 24 - Variação da viscosidade em função da taxa de corte para as composições a 220 °C.

Como se pode verificar pela análise das curvas as composições não interferem com o polímero reciclado base uma vez que os pontos referentes aos 8 estágios são coincidentes. Mais uma vez é notória a diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de corte.

Assim, comparativamente ao polímero base é possível concluir que todas as composições apresentam o mesmo comportamento pseudoplástico e que as variações dos valores de viscosidade não são discrepantes.

Posto isto, pode-se concluir que os aditivos não provocam qualquer alteração a nível de viscosidade, não alterando também as propriedades de processamento do polímero reciclado.

4.3. Identificação e quantificação de COVs

4.3.1. Determinação por análise sensorial

A análise sensorial foi realizada com o intuito de avaliar a eficácia dos aditivos na libertação de COVs por parte do polímero reciclado.

Assim, na Tabela 5 estão apresentados os resultados obtidos através do painel de avaliadores.

Tabela 5 - Avaliação sensorial das composições poliméricas.

Amostra	Composição	Avaliação
20140620_A	PR 175 °C	não ok
20140620_C	5% β -CDS	não ok
20140620_F	5% BYK®-P 4200	não ok
20140620_H	3% CA	não ok
20140620_I	PR 220 °C	não ok
20140620_L	3% CA 220 °C	não ok

Como se pode verificar pela observação da tabela não foi possível reduzir a libertação de COVs por parte de nenhuma das composições analisadas. Porém, isto não significa que as composições menores apresentem o mesmo comportamento uma vez que para concentrações mais elevadas o polímero pode ficar saturado fazendo com que os COVs não sejam aprisionados no interior dos aditivos.

4.3.2. Determinação por GC-MS

Como já foi mencionado a extração *headspace* foi o método selecionado para fazer a pré concentração dos COVs libertados, uma vez que este método é bastante utilizado para identificar e quantificar COVs tanto em amostras líquidas como sólidas. Assim de forma a ser atingido o equilíbrio de COVs na fase sólida com a fase gasosa as amostras foram aquecidas a 80 °C durante 3 h. Outro método que foi utilizado com o intuito de pré-concentração de COVs foi a extração sólido-líquido que se encontra explicada pormenorizadamente no Anexo 2 – 2.1.

• Extração *Headspace*

Antes da análise por GC-MS foi necessário proceder à otimização do método fazendo variar as condições implementadas. Este processo foi muito dispendioso em termos de tempo uma vez que foi necessário fazer o ajuste de vários parâmetros por forma a conseguir concentrar os COVs libertados, possibilitando assim a sua quantificação. Assim, no Anexo 2 – 2.2. está apresentado em mais detalhe o processo de otimização deste método.

Após definidas as condições procedeu-se à análise do polímero extrudido e das composições aditivadas. Ao longo da análise foram injetadas duas amostras de polímero controlo, as quais apresentaram cromatogramas bastante semelhantes. Assim na Figura 25 é possível observar um dos cromatogramas obtidos para o polímero controlo enquanto que o outro se encontra no Anexo 2 – 2.3.

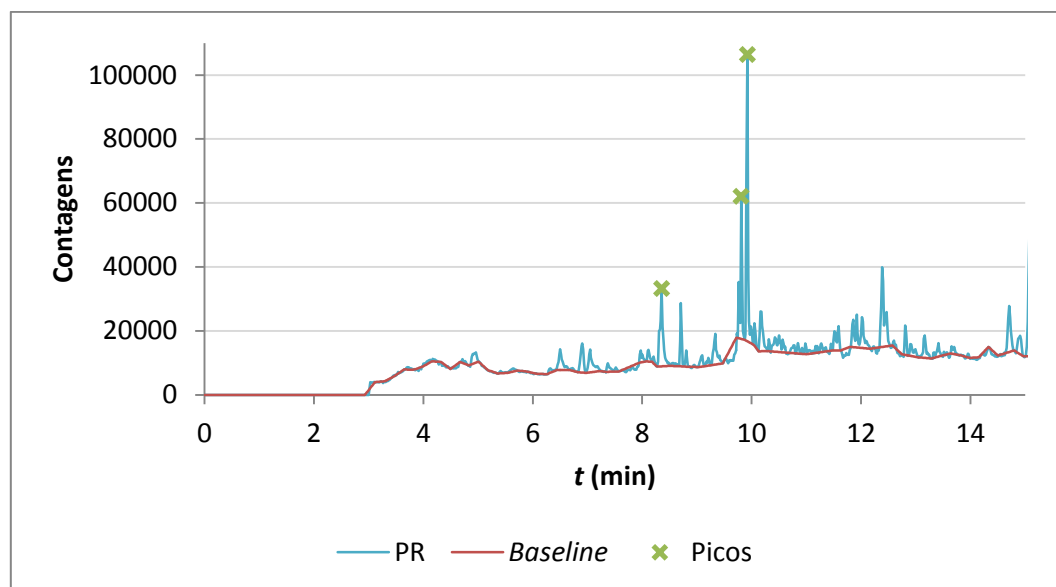


Figura 25 - Cromatogramas do polímero reciclado - 1ª análise.

Como se pode verificar pelos cromatogramas obtidos para o polímero reciclado base são notórios três picos de intensidade superior nos tempos de retenção de 8,35, 9,81 e 9,91 min, sendo que estes foram os picos seleccionados para análise e comparação em termos de área.

Apesar de existirem três picos mais salientes ainda se verifica uma grande quantidade de picos menores que não foram analisados devido à fraca intensidade dos mesmos. Os picos analisados foram seleccionados uma vez que compostos voláteis de baixo peso molecular saem do cromatógrafo a tempos de retenção iguais ou inferiores a 10 min.

Relativamente aos cromatogramas obtidos para as diferentes composições, Anexo 2 – 2.3, é visível um aumento do número de picos presentes devido à adição dos aditivos que apresentam compostos característicos. Também é possível antever o aumento das áreas dos picos seleccionados na maior parte das composições, uma vez que para cada tempo de retenção seleccionado há um aumento das contagens dos compostos.

Depois de elaborada a *baseline* para cada cromatograma foi possível determinar o valor da área do pico para cada composição. Uma vez que a massa das amostras não foi igual em todos os casos procedeu-se à normalização da área de acordo com a massa introduzida no *vial*.

Assim sendo, para as composições extrudidas a 175 °C no tempo de retenção de 8,35 min as áreas obtidas encontram-se na Figura 26.

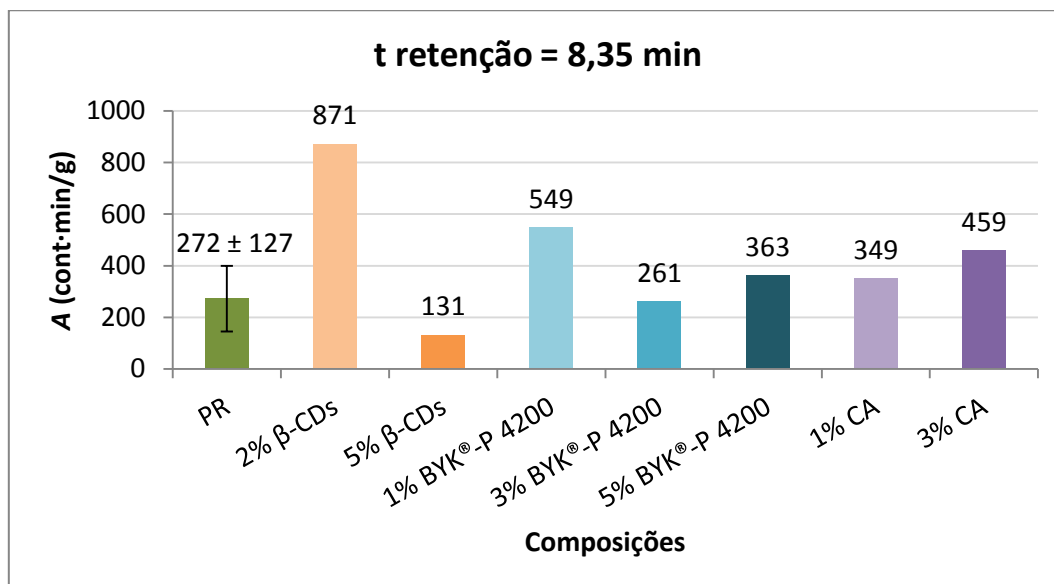


Figura 26 - Áreas obtidas para o tempo de retenção de 8,35 min para as composições extrudidas a 175 °C.

Como se pode observar apenas as composições aditivadas com 5% de β-CDs e 3% BYK®-P 4200 apresentam uma menor área em comparação ao controlo injetado. Para além destas, as áreas obtidas para as composições de 3% BYK®-P 4200 e 1% CA estão dentro dos valores obtidos para as amostras de polímero controlo apesar de serem superiores à área média destes. Nesta figura é também possível constatar que nas composições, as concentrações mais baixas de β-CDs e BYK®-P 4200 são as que apresentam piores resultados.

Relativamente às composições extrudidas a 220 °C para este mesmo tempo as áreas calculadas encontram-se na Figura 27.

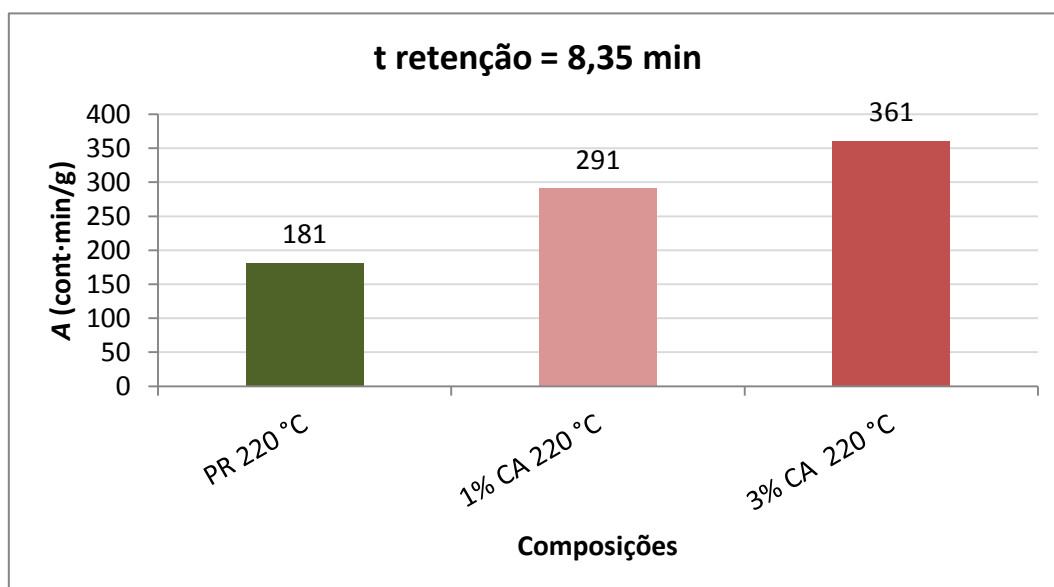


Figura 27 - Áreas obtidas para o tempo de retenção de 8,35 min para as composições extrudidas a 220 °C.

No caso das amostras extrudidas a 220 °C a aditivação aumentou a área do pico, sendo que a composição com maior concentração apresenta uma área superior, o que vai ao encontro do esperado.

Para o tempo de retenção de 8,35 min, de um modo geral, todas as composições apresentam áreas superiores às do polímero controle, salvo as composições com 5% de β -CDs e 3% BYK®-P 4200, que apresentam um potencial redutor.

Porém, estes resultados não podem ser considerados viáveis uma vez que a gama de contagens em que estes estão apresentados é demasiado baixa, estando no limiar do ruído. Para além disto para obtenção de resultados mais satisfatórios deveriam ser realizadas várias injeções por amostra para ser possível comparar os resultados. Deste modo, não é possível assegurar a diminuição da libertação de COVs por parte das composições com 5% de β -CDs e 3% CA. Porém é perceptível o potencial destas composições para a redução da libertação de COVs.

Uma vez que para os restantes tempos de retenção os resultados obtidos são semelhantes optou-se por discutir os mesmos no Anexo 2 – 2.4.

Em forma de conclusão, era esperada uma capacidade de inclusão de COVs por parte das β -CDs uma vez que esta já foi comprovada por Fourmentin *et al.* Porém tal não se verificou neste estudo o que pode ter sido resultado da ineficiente concentração dos COVs uma vez que o método utilizado não é o mais eficaz.

Relativamente ao BYK®-P 4200 os resultados encontrados foram mais exploratórios pois como é descrito na ficha técnica trata-se de um aditivo que deve ser aplicado em PP ou PE não havendo qualquer conhecimento da sua adição a TPUs.

Por último em relação ao CA era de esperar que os COVs fossem adsorvidos na estrutura deste aditivo pois já havia sido estudado o sucesso deste na adsorção de vapores orgânicos por Luo *et al.* Para além disto neste estudo foram utilizados carvões com morfologia modificada para testar a sua eficácia neste sentido.

5. Conclusões

Após discussão dos resultados foi possível concluir que os objetivos principais deste trabalho foram atingidos. No que diz respeito à utilização de diferentes aditivos para avaliar de que forma estes promovem a redução de COVs libertados foi possível concluir através da análise sensorial que nenhuma das composições foi de encontro ao objetivo uma vez que as composições não apresentam resultados que possibilitem a inserção de uma maior percentagem de polímero reciclado num produto final.

Um segundo objetivo deste projeto foi o desenvolvimento de um método de deteção e quantificação de COVs libertados e posterior caracterização dos produtos poliméricos. Relativamente a estes objetivos, através da análise por GC-MS foi possível determinar que a aditivação com 5% β -CDs foi a mais eficaz na redução de COVs, e que a presença de qualquer um dos três aditivos não altera as propriedades térmicas e reológicas do polímero base.

Finalmente, era prevista a identificação dos COVs libertados que acabou por não ser realizada uma vez que despendia demasiado tempo.

Ao longo do projeto foram encontradas algumas dificuldades tais como a indisponibilidade de alguns equipamentos, como o TGA e o GC-MS, e a dificuldade em concentrar os COVs libertados para posterior análise por GC-MS. Estas dificuldades podem ser contrariadas pela utilização de outro método de quantificação, como é o caso do e-nose, e pelo recurso a métodos de pré-concentração de COVs muito usuais e eficazes como a microextração em fase sólida e a extração assistida por micro-ondas.

Porém, é possível concluir que o trabalho foi realizado com sucesso uma vez que foi encontrada uma quantidade e um aditivo com potencial para a redução dos COVs libertados. Isto faz com que seja de maior interesse aprofundar este projeto, de modo a que as empresas possam utilizar uma maior quantidade de polímero reciclado no produto final sem correr risco de elevadas emissões de COVs.

5.1. Objetivos Realizados

Um dos objetivos deste projeto foi testar a utilização de diferentes aditivos na composição dos polímeros reciclados e avaliar de que forma os aditivos promovem a redução na quantidade de COVs libertados pelos produtos poliméricos. De uma forma geral este objetivo foi cumprido uma vez que foram testados três aditivos diferentes que poderiam reduzir a liberação de COVs. Esta liberação foi então avaliada por um painel de avaliadores capazes de identificar se a quantidade de COVs libertada pelos produtos poliméricos é aceitável para este ser incorporado no polímero puro.

Adicionalmente pretendeu-se desenvolver um método de deteção e quantificação dos COVs libertados, para posterior caracterização dos produtos poliméricos preparados. Este objetivo foi cumprido através do

método GC-MS que permitiu quantificar os COVs. Para além disto foi também realizada a caracterização polimérica recorrendo aos métodos de reometria capilar, índice de fluidez, calorimetria diferencial de varrimento e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.

Por último, era previsto fazer uma identificação dos COVs libertados que não foi conseguida uma vez que exige procedimentos mais demorados.

5.2. Limitações e Trabalho Futuro

As limitações sentidas no decorrer do trabalho experimental foram a dependência de outras empresas para fazer a deteção e quantificação dos COVs libertados pelas composições poliméricas e a indisponibilidade de alguns métodos como é o caso do TGA. Para além disto, outra limitação foi o tempo de execução da parte prática deste trabalho, uma vez que a identificação de COVs requer a injeção de amostras padrão para ser possível comparar os tempos de retenção.

Para trabalhos futuros, no sentido de melhorar o método de pré-concentração dos COVs, poderia ser utilizada a microextração em fase sólida ou a extração assistida por micro-ondas uma vez que são métodos bastante utilizados para este objetivo. Isto permitiria a otimização do método de GC-MS.

Para além disto, no sentido de detetar e quantificar a libertação de COVs poderia ser utilizado um equipamento tipo e-nose, que apesar de não discriminar espécies individuais presentes na mistura permitem a identificação de misturas orgânicas como um todo, fazendo assim a quantificação dos COVs libertados.

Outro trabalho que pode ser desenvolvido é a identificação dos COVs, que deveria ser feito durante um longo período de tempo em que seriam então injetadas as amostras padrão de modo a serem comparáveis com os picos obtidos no polímero reciclado base.

Para além disto, ainda pode ser determinada qual a percentagem ideal de polímero reciclado a ser adicionada ao polímero puro de modo a não alterar as suas propriedades e a que a emissão de COVs esteja de acordo com as normas estabelecidas. Incluindo também a determinação e comparação das propriedades mecânicas do polímero.

5.3. Apreciação Final

De uma forma geral o trabalho correu dentro do planeado, apesar dos resultados não estarem de acordo com o esperado. O tema proposto foi de grande interesse uma vez que reporta um assunto de crescente preocupação global, devido aos danos que pode provocar na saúde humana.

Uma forma de assegurar o melhor cumprimento dos objetivos seria a disponibilidade dos métodos de modo a poderem ser testados mais aditivos e mais concentrações no período de tempo determinado inicialmente.

Referências

- Al-Salem, S. M., Lettieri, P., & Baeyens, J. (2009). Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): a review. *Waste Management*, 29, 2652-2643.
- Alves, A. (2010/2011). *Apontamentos teóricos Práticas de Engenharia Química I*. FEUP, Departamento de Engenharia Química, Porto.
- BYK-Chemie GmbH. (2010). *BYK additives & Instruments*. Obtido em Fevereiro de 2014, de UL IDES: <http://prospector.ides.com/ODMViewer.aspx?TDS&DOCID=117936>
- Chanda, M., & Roy, S. K. (2006). *Plastics Technology Handbook* (4ª ed.). Boca Raton: CRC Press.
- Chattopadhyay, D. K., & Webster, D. C. (2009). Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. *Progress in Polymer Science*, pp. 1068–1133.
- Chokshi, R., & Zia, H. (2004). Hot-Melt Extrusion Technique: A Review. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 3, 3-16.
- Cregut, M., Bedas, M., Durand, M.-J., & Thouand, G. (2013). New insights into polyurethane biodegradation and realistic prospects for the development of a sustainable waste recycling process. *Biotechnology Advances*, 31, 1634-1647.
- Dao, T. T., Ye, A. X., Shaito, A. A., Roye, N., & Hedman, K. (Outubro de 2009). *Capillary Rheometry: Analysis of Low-Viscosity Fluids, and Viscous Liquids and Melts at High Shear Rates*. American Laboratory. Obtido de ATS RheoSystems.
- Delgado-Rodríguez, M., Ruiz-Montoya, M., Giraldez, I., López, R., Madejón, E., & Díaz, M. J. (2012). Use of electronic nose and GC-MS in detection and monitoring some VOC. *Atmospheric Environment*(51), 278-285.
- Demeestere, K., Dewulf, J., Roo, K., Wispelaere, P., & Van Langenhove, H. (2008). Quality control in quantification of volatile organic compounds analysed by thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 348-357.
- Department of Polymer Engineering. (2007). *MFI testing -Viscosity Measurement of Thermoplastic polymers*. Obtido em Junho de 2014, de Department of Polymer Engineering: http://www.pt.bme.hu/futotargyak/44_BMEGEPTAGOP_2013tavaszi/b1_mfi_v01.pdf
- Drobny, J. G. (2007). Polyolefin-Based Thermoplastic Elastomers. In J. G. Drobny, *Handbook of Thermoplastic Elastomers* (pp. 191-199). Norwich, NY: William Andrew Inc.

Dutraa, C., Pezob, D., Freire, M. d., Nerínb, C., & Reyes, F. R. (2011). Determination of volatile organic compounds in recycled polyethylene terephthalate and high-density polyethylene by headspace solid phase microextraction gas chromatography mass spectrometry to evaluate the efficiency of recycling processes. *Journal of Chromatography A*, 1319–1330.

Fourmentin, S., Landy, D., Blach, P., Piat, E., & Surpateanu, G. (2006). Cyclodextrins: a potential absorbent for VOC abatement. *Global NEST Journal*, 8, 324-329.

Guerreiro, S. D., João, I. M., & Real, L. E. (2012). Evaluation of the influence of testing parameters on the melt flow index of thermoplastics. *Polymer Testing*, 1026–1030.

Ho, D. X., Kim, K.-H., Sohn, J. R., Oh, Y. H., & Ahn, J.-W. (2011). Emission Rates of Volatile Organic Compounds Released from Newly Produced Household Furniture Products Using a Large-Scale Chamber Testing Method. *The Scientific World Journal*, 1597–1622.

Hopewell, J., Dvorak, R., & Kosior, E. (2009). Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philosophical Transactions of the Royal Society: Biological Sciences*, 364, 2115–2126.

Huntsman. (s.d.). *A guide to thermoplastic polyurethanes*. Obtido em Janeiro de 2014, de Huntsman: http://www.huntsman.com/portal/page/portal/polyurethanes/Media%20Library/global/files/guide_tpu.pdf

Idol, J. D., & Lehman, R. L. (2004). Polymers. In Y. Goswami, & F. Kreith, *The CRC Handbook of Mechanical Engineering* (2nd ed.). CRC.

Jenita, M. J., Mohandass, T., & Rajendiran, N. (2014). Spectral and Molecular Modeling Studies on Hydroxybenzaldehydes with Native and Modified Cyclodextrins. *Journal of Fluorescence*, 695-707.

Klankcnik, G., Medved, J., & Mrvar, P. (2010). Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) as a method of material investigation. *RMZ – Materials and Geoenvironment*, 57(1), pp. 127-142.

Luda, M. P., Brunella, V., & Guaratto, D. (2013). *Characterisation of Used PP-Based Car Bumpers and Their Recycling Properties*. Hindawi Publishing Corporation.

Luo, L., Ramirez, D., Rood, M. J., Grevillot, G., Hay, K. J., & Thurston, D. L. (2006). Adsorption and electrothermal desorption of organic vapors using activated carbon adsorbents with novel morphologies. *Carbon*, pp. 2715–2723.

Martin Del Valle, E. (2004). Cyclodextrins and their uses: a review. *Process Biochemistry*, 1033-1046.

Materials Evaluation and Engineering, Inc. (2001). *Handbook of Analytical Methods for Materials*. United States of America: Material Evaluation and Engineering, Inc.

Mohammad-Khah, A., & Ansari, R. (2009). Activated Charcoal: Preparation, characterization and Applications : A review article. *International Journal of ChemTech Research*, 1(4), 859-864.

Möller, J., Strömberg, E., & Karlsson, S. (2008). Comparison of extraction methods for sampling of low molecular compounds in polymers degraded during recycling. Review. *European Polymer Journal*, 1583-1593.

Nehrendt, G., & Naber, W. (2009). The Chemical Recycling Of Polyurethanes (Review). *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 3-23.

Pierson, H. O. (1994). *Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes*. Noyes Publications.

PlasticsEurope. (Outubro de 2013). *An analysis of European latest plastics*. Obtido em Fevereiro de 2014, de http://www.vstsp.si/Portals/0/FINAL_Plastics_the_Facts_2013_published_October2013.pdf

Restek Corporation. (2000). *A Technical Guide for Static Headspace Analysis Using GC*. Obtido em Maio de 2014, de Restek Corporation: www.restek.com/pdfs/59895B.pdf

Ribeiro, M. G. (s.d.). *Polímeros e Materiais Poliméricos*. Obtido em Fevereiro de 2014, de educa: <http://educa.fc.up.pt/ficheiros/noticias/69/documentos/108/Manual%20Pol%20A1meros%20e%20Materiais%20polimericos%20NV.pdf>

Roik, N. V., & Belyakova, L. A. (2011). IR Spectroscopy, X-Ray Diffraction and Thermal Analysis Studies of Solid “b-Cyclodextrin - Para-Aminobenzoic Acid ” Inclusion Complex. *Physics and chemistry of solid state*, 12(1), 168-173.

Rosato, D. V., Rosato, D. V., & Rosato, M. G. (2000). *Injection Molding Handbook* (3ª ed.). Massachusetts, USA: Kluwer Academic Publishers.

Shanks, R., & Kong, I. (2012). Thermoplastic Elastomers. In A. Z. El-Sonbati, *Thermoplastic Elastomers*. InTech.

Singh, M., Sharma, R., & Banerjee, U. C. (2002). Biotechnological applications of cyclodextrins: Research review paper. *Biotechnology Advances*, pp. 341–359.

Socrates, G. (2005). *Infrared and Raman Characteristic Group Frequences* (3ª ed.). John Wiley & Sons, LTD.

Sparkman, O. D., Penton, Z., & Kitson, F. G. (2011). *Gas Chromatography and Mass Spectrometry: A Practical Guide* (2ª ed.). Oxford: Elsevier Inc.

Stuart, B. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd.

U.S. Environmental Protection Agency. (2013). *Wastes - Hazardous Waste - Test Methods*. Obtido em Março de 2014, de U.S. Environmental Protection Agency: <http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/chap4.pdf>

Vilaplanaa, F., Martínez-Sanza, M., Ribes-Greusb, A., & Karlssona, S. (2010). Emission pattern of semi-volatile organic compounds from recycled styrenic polymers using headspace solid-phase microextraction gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 359–367.

Wilson, A. D., & Baietto, M. (2009). Applications and Advances in Electronic-Nose Technologies. *Sensors*, 5099-5148.

Anexo 1 Caracterização polimérica

1.1. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de *Fourier*

Neste anexo estão apresentados os espectros obtidos em duplicado para cada composição polimérica.

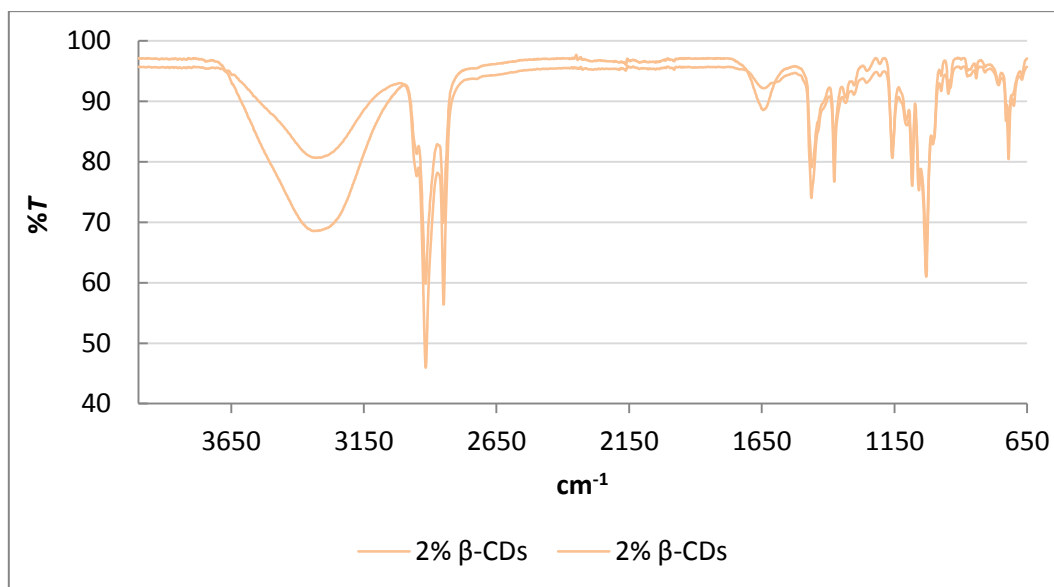


Figura 1.1.1. - Espectros de infravermelho da composição com 2% β -CDs.

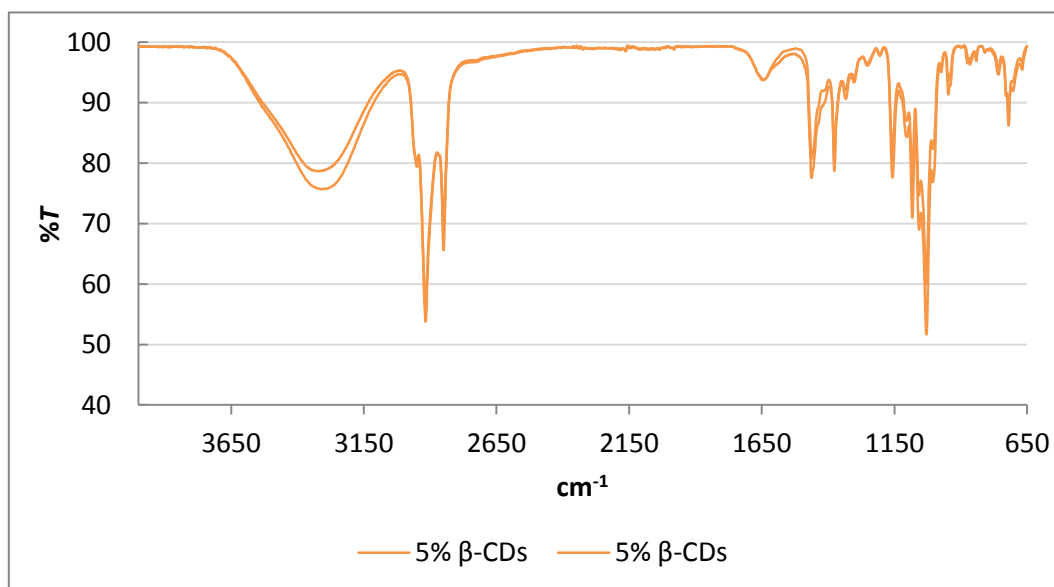


Figura 1.1.2. - Espectros de infravermelho da composição com 5% β -CDs.

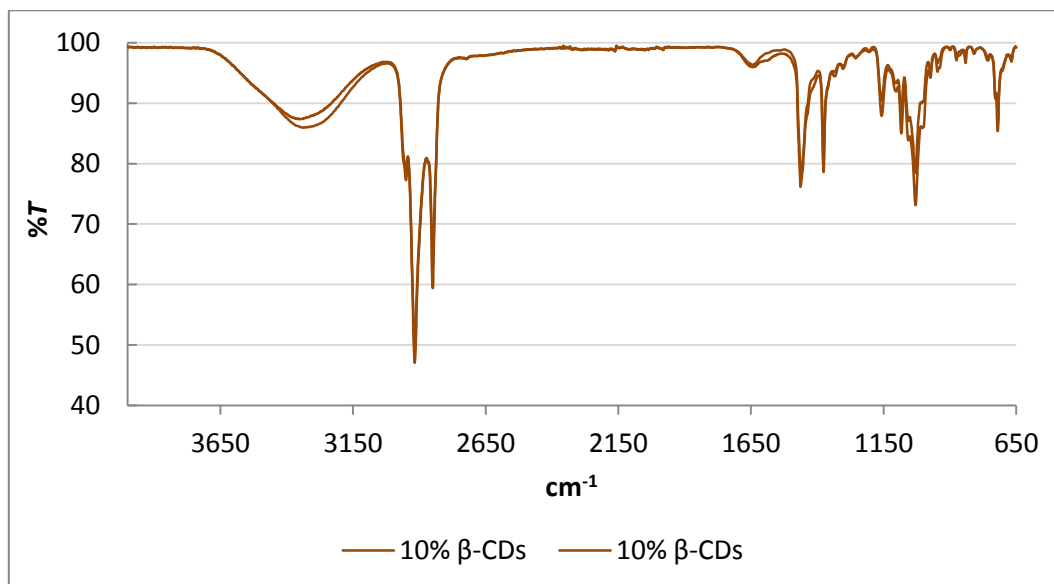


Figura 1.1.3. - Espectros de infravermelho da composição com 10% β -CDs.

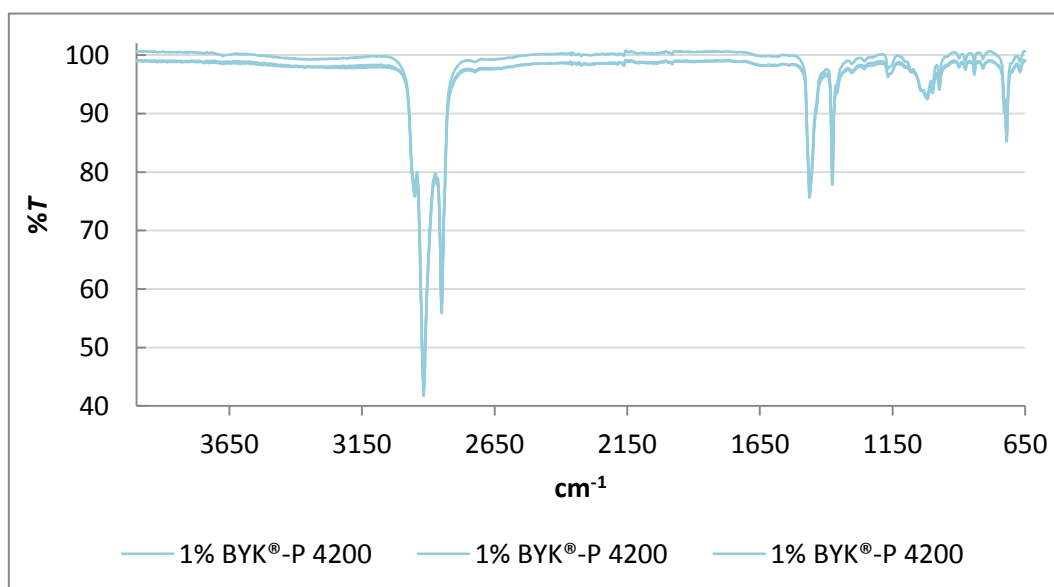


Figura 1.1.4. - Espectros de infravermelho da composição com 1% BYK®-P 4200.

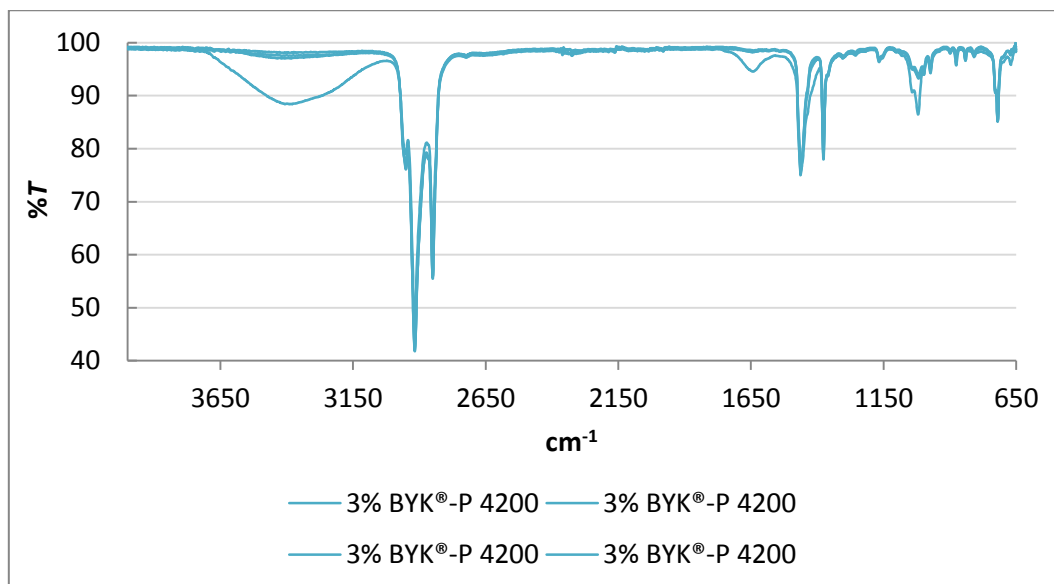


Figura 1.1.5. - Espectros de infravermelho da composição com 3% BYK®-P 4200.

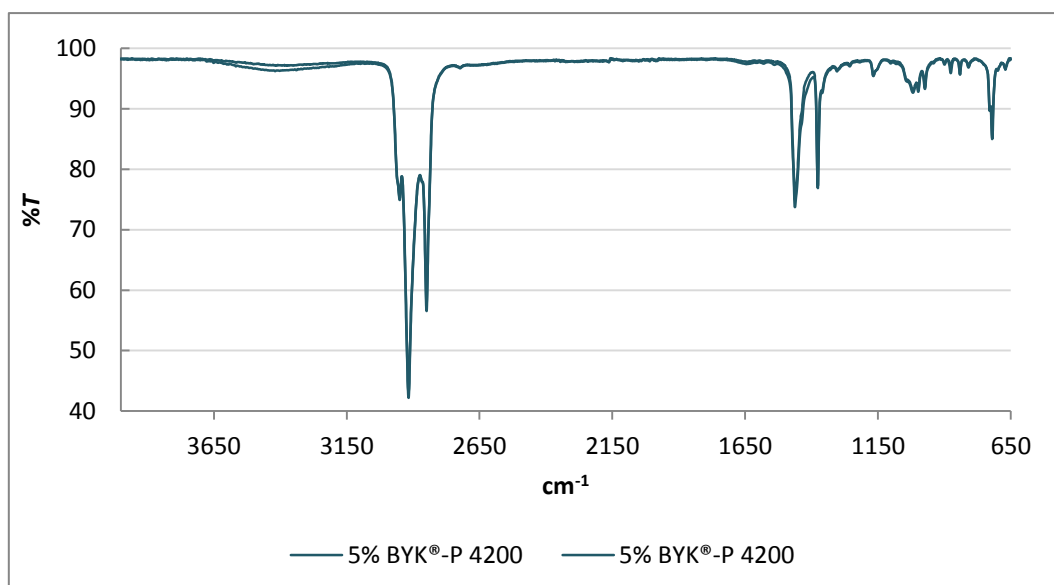


Figura 1.1.6. - Espectros de infravermelho da composição com 5% BYK®-P 4200.

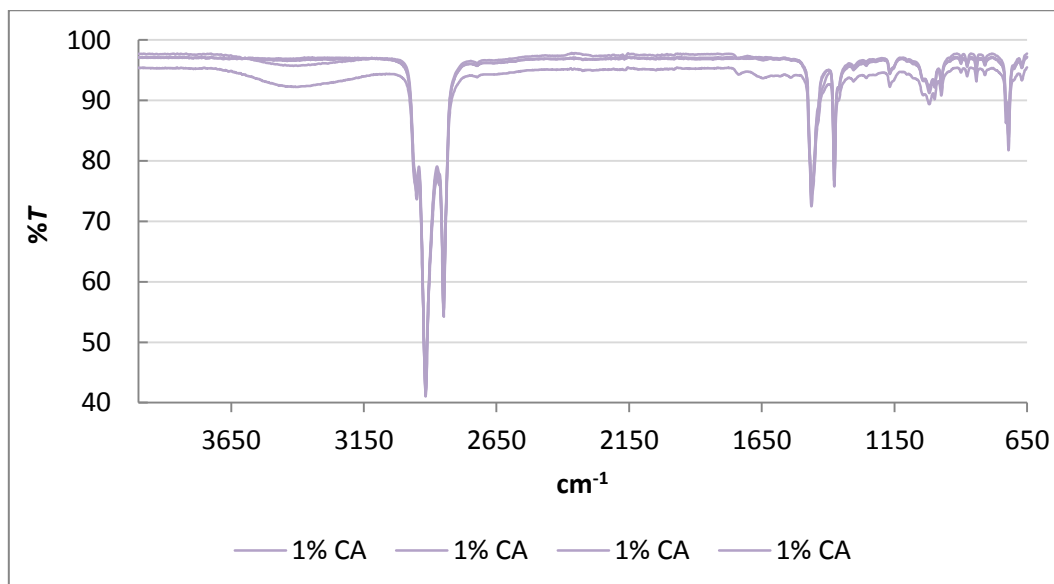


Figura 1.1.7. - Espectros de infravermelho da composição com 1% CA extrudada a 175 °C.

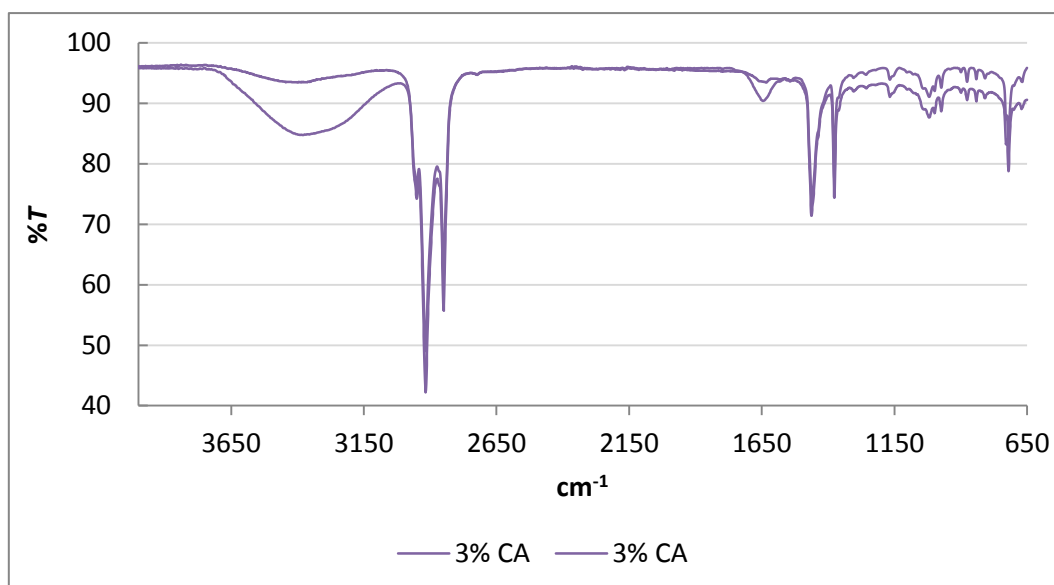


Figura 1.1.8. - Espectros de infravermelho da composição com 3% CA extrudada a 175 °C.

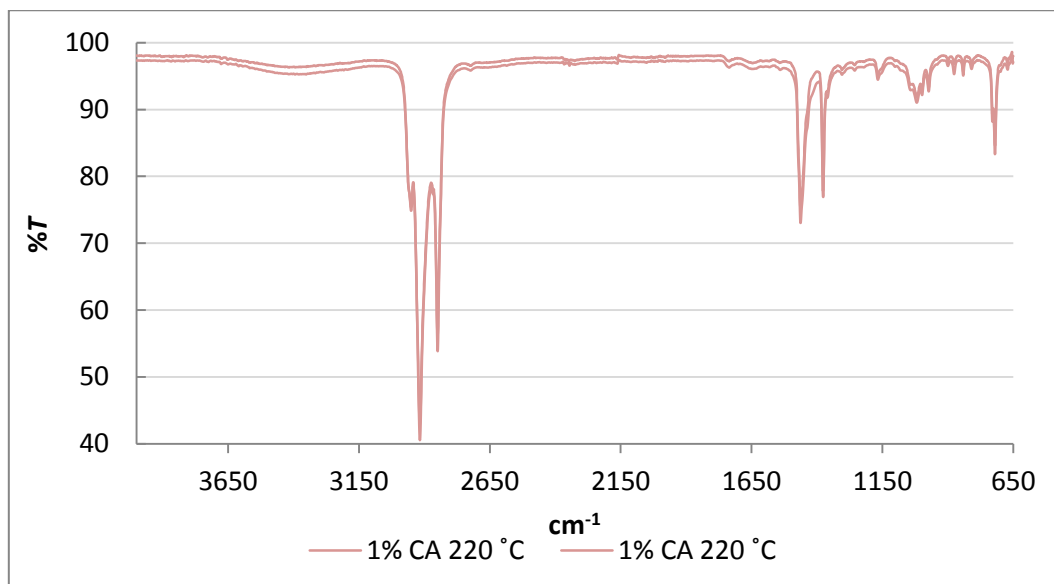


Figura 1.1.9. - Espectros de infravermelho da composição com 1% CA extrudida a 220 °C.

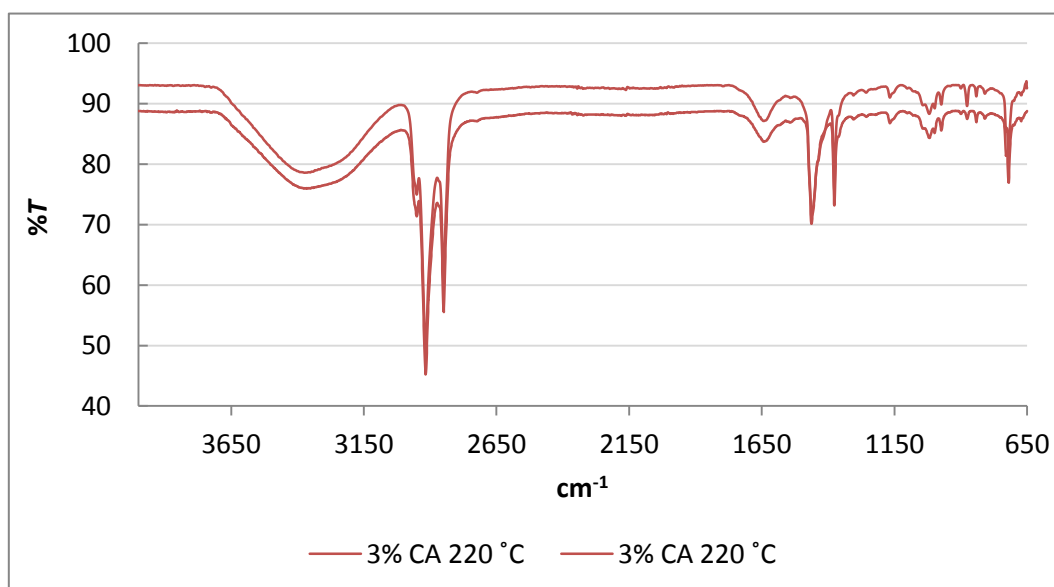


Figura 1.1.10. - Espectros de infravermelho da composição com 3% CA extrudida a 220 °C.

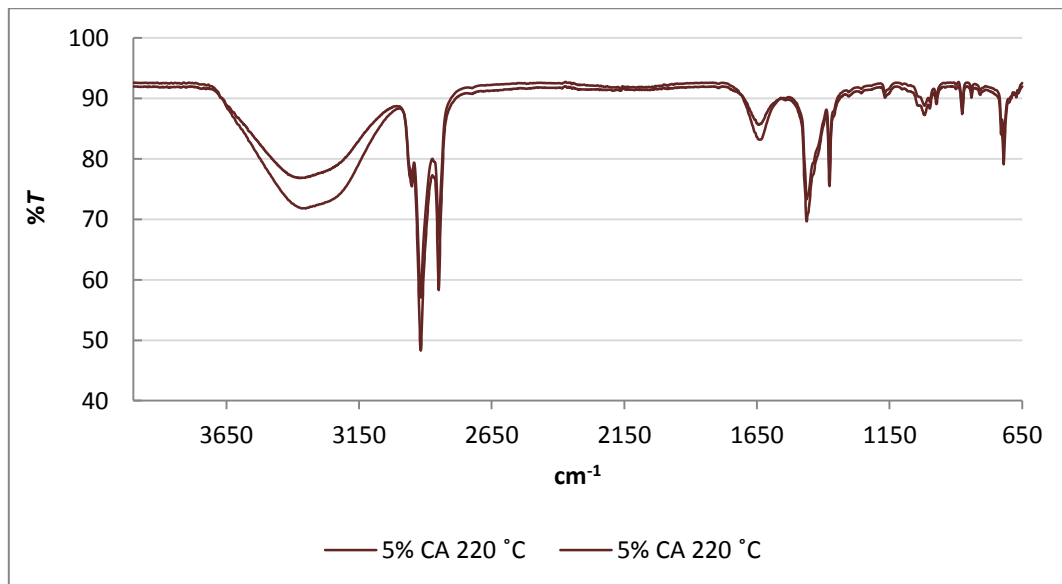


Figura 1.1.11. - Espectros de infravermelho da composição com 5% CA extrudida a 220 °C.

1.2. Calorimetria diferencial de varrimento

Na Figura 1.2.1. está representada a curva do segundo aquecimento para o aditivo BYK®-P 4200, que corrobora a possibilidade de degradação do aditivo, uma vez que apresenta apenas um pico que deverá corresponder ao polímero base, PP.

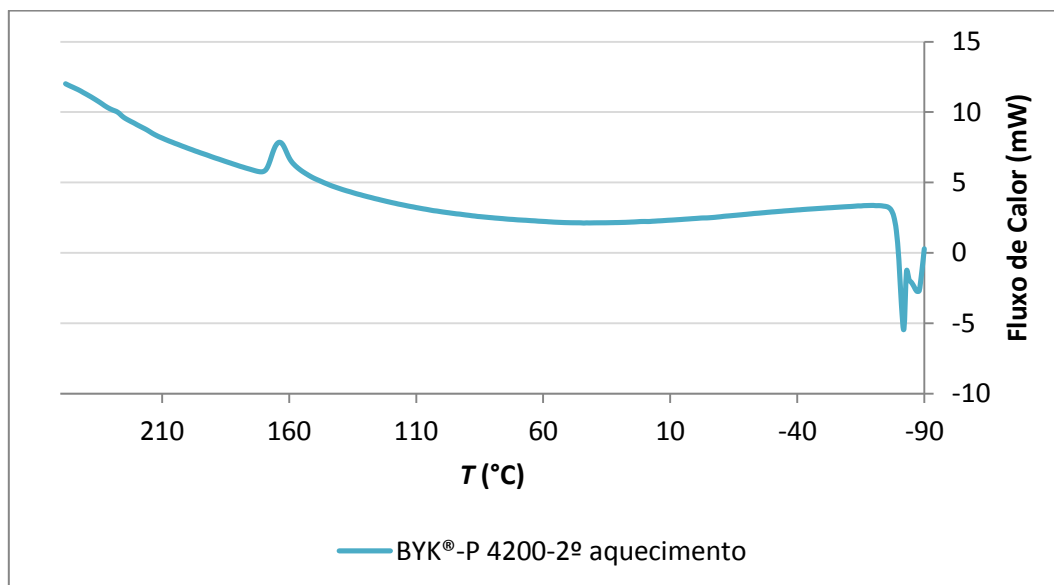


Figura 1.2.1. – Curva do segundo aquecimento de DSC obtida com a análise do aditivo BYK®-P 4200.

Da mesma forma, na Figura 1.2.2. está presente a curva do segundo aquecimento para a composição com 5% CA que apresenta dois picos distintos tal como o polímero reciclado controlo. Uma vez que já aconteceu a eliminação da história térmica já é visível a preservação das propriedades térmicas do polímero para esta composição.

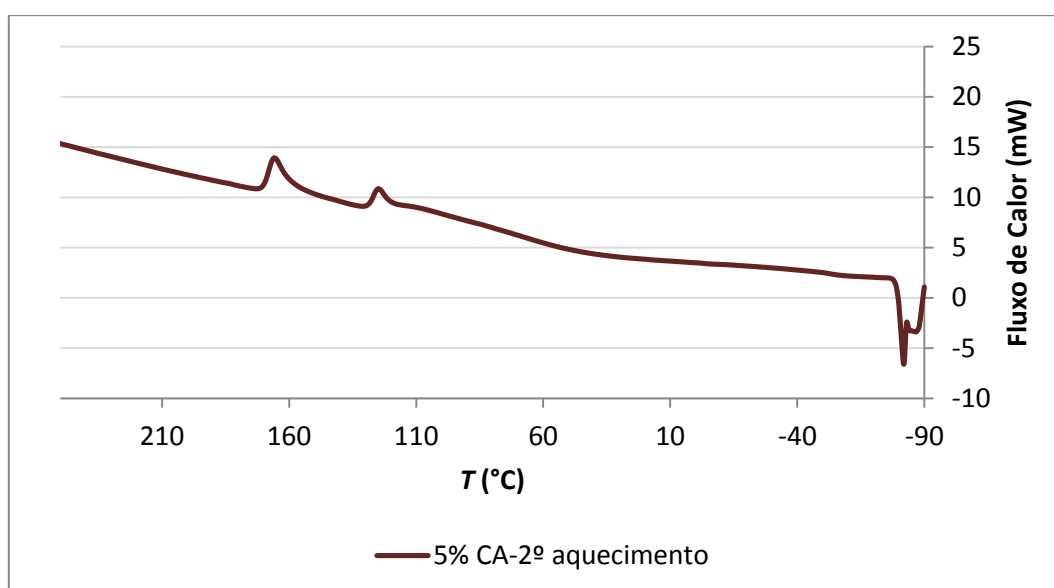


Figura 1.2.2. – Curva do segundo aquecimento de DSC obtida com a análise da composição com 5% CA.

Por fim, estão apresentadas as tabelas com os resultados das curvas obtidas por DSC de acordo com a norma ISO 11357-3 “*Plastics – Differential Scanning Calorimetry (DSC) – Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization*”. Sendo que na Tabela 1.2.1 estão os resultados das curvas de DSC para o polímero controle e para os aditivos.

Tabela 1.2.1. - Resultados das curvas de DSC obtidas com a análise do polímero controle e aditivos segundo a ISO 11357-3

	Parâmetro	TPU por extrudir	β -CDs	BYK®-P 4200	Carvão ativado
Aquecimento 1º pico	T_{eih} (°C)	121	133	3	
	T_{ph} (°C)	126	155	9	
	T_{effh} (°C)	130	171	13	
	ΔH_h (kJ/kg)	16,0	357,7	85,9	
Aquecimento 2º pico	T_{eih} (°C)	156	-	70	-
	T_{ph} (°C)	166		101	
	T_{effh} (°C)	170		128	
	ΔH_h (kJ/kg)	20,7		823,9	
Aquecimento 3º pico	T_{eih} (°C)	-		156	
	T_{ph} (°C)			165	
	T_{effh} (°C)			170	
	ΔH_h (kJ/kg)			29,1	
Arrefecimento 1º pico	T_{eic} (°C)	105	-	108	-
	T_{pc} (°C)	110		115	
	T_{efc} (°C)	113		121	
	ΔH_c (kJ/kg)	-10,5		-54,9	
Arrefecimento 2º pico	T_{eic} (°C)	121	-	-	
	T_{pc} (°C)	125			
	T_{efc} (°C)	130			
	ΔH_c (kJ/kg)	-19,9			

Da mesma forma, na Tabela 1.2.2., estão apresentados os resultados das curvas de DSC para as diferentes composições.

Tabela 1.2.2. - Resultados das curvas de DSC obtidas com a análise das composições poliméricas segundo a ISO 11357-3

	Parâmetro	TPU extrudido 175	10% β -CDs	5% BYK®-P 4200	TPU 220	5% CA	3% CA 175
Aquecimento 1º pico	T_{eih} (°C)	122	108	110	121	1	107
	T_{ph} (°C)	127	125	124	125	6	124
	T_{efh} (°C)	131	130	129	128	9	129
	ΔH_h (kJ/kg)	6,4	13,0	13,0	5,2	10,2	12,6
Aquecimento 2º pico	T_{eih} (°C)	156	152	155	157	76	155
	T_{ph} (°C)	169	166	166	167	100	166
	T_{efh} (°C)	172	172	171	170	112	171
	ΔH_h (kJ/kg)	20,7	21,4	17,8	13,8	128,7	18,5
Aquecimento 3º pico	T_{eih} (°C)	-	-	-	-	155	-
	T_{ph} (°C)					167	
	T_{efh} (°C)					171	
	ΔH_h (kJ/kg)					14,0	
Arrefecimento 1º pico	T_{eic} (°C)	103	103	104	96	102	102
	T_{pc} (°C)	110	110	110	109	107	108
	T_{efc} (°C)	115	114	114	113	110	112
	ΔH_c (kJ/kg)	-13,7	-6,5	-1,1	-9,6	-5,3	-9,1
Arrefecimento 2º pico	T_{eic} (°C)	122	120	122	113	113	119
	T_{pc} (°C)	127	124	126	126	119	123
	T_{efc} (°C)	130	129	129	130	124	127
	ΔH_c (kJ/kg)	-21,9	-17,6	-22,1	-22,3	-11,2	-6,2

1.3. Índice de Fluidez

Neste anexo encontram-se os valores obtidos nos ensaios realizados em duplicado do MFI para cada composição.

Tabela 1.3.1. – Resultados do MFI, valor médio do MFI e desvio-padrão

Amostra	MFI (g/10 min)	MFI médio (g/10 min)	Desvio Padrão
PR 175 °C	13,0	13,1	0,0
	13,1		
2% β-CDs	14,8	14,8	0,1
	14,9		
5% β-CDs	13,4	12,2	1,1
	11,2		
	12,0		
10% β-CDs	8,7	8,5	0,7
	7,5		
	9,2		
	8,7		
1% BYK®-P 4200	14,8	14,9	0,2
	15,1		
3% BYK®-P 4200	16,4	15,6	1,2
	14,8		
5% BYK®-P 4200	14,3	14,7	0,7
	15,2		
1% CA	13,4	13,8	0,5
	14,1		
	10,0*		
3% CA	13,4	13,0	0,5
	12,7		
PR 220 °C	12,3	13,1	1,2
	15,4*		
	14,0		
1% CA	14,7	14,7	0,1
	14,6		
3% CA	11,4	10,8	0,8
	13,4*		
	10,2		
5% CA	11,2	11,3	0,1
	11,4		

Os valores que se encontram com a representação * não foram incluídos nos cálculos da média e do desvio-padrão.

Anexo 2 Quantificação de COVs

2.1. Extração sólido-líquido

Por forma a concentrar os COVs libertados pelo polímero reciclado foi realizada uma extração sólido-líquido. Para tal, os solventes utilizados foram o ciclohexano AnalaR NORMAPUR® de pureza 100%, com massa molecular de 98,15 g/mol, ponto de ebulição de 81 °C e ponto de fusão de -95 °C, fornecido pelo VWR BDH Prolabo®, e o isopropanol, do laboratório Scharlau, de pureza 99,8%, com massa molecular de 76,10 g/mol, ponto de ebulição de 82,4 °C e ponto de fusão de -89,5 °C.

De modo a proceder à concentração de COVs, cerca de 3 g de polímero foram colocadas num tubo de vidro mantido a 80 °C, por uma resistência elétrica. Por esse tubo fez-se passar azoto gasoso previamente aquecido até 200 °C por uma manta de aquecimento. No fim do tubo foi colocado um borbulhador com cerca de 100 mL de solvente, o qual continha uma mistura de 50/50 de ciclohexano/isopropanol. Este borbulhador foi mantido num banho de gelo para evitar a evaporação do solvente. Na Figura 2.1.1. está representada a montagem do sistema de extração sólido-líquido.

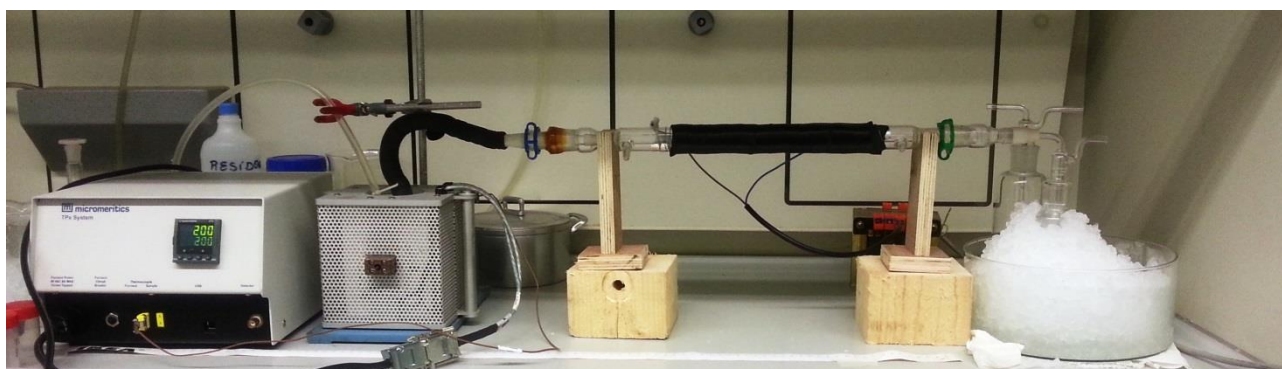


Figura 2.1.1. - Montagem experimental da extração sólido-líquido.

A extração foi realizada para o polímero controlo, que não foi extrudido, durante um período de 1 h, 4 h e 24 h. O solvente extraído foi conservado dentro de um frasco à temperatura ambiente até injeção no GC-MS. A análise com extração sólido-líquido consistiu na injeção automática de 0,3 e 0,5 mL de amostra recorrendo ao equipamento *CP-8400 Autosampler* da *Bruker*.

No decorrer da extração sólido-líquido foi possível observar alguns problemas como perdas do gás de arraste nos elos de ligação entre materiais. Este problema contribuiu para um aumento do caudal de azoto, o que fez com que cerca de metade do solvente evaporasse. Aquando da perceção desta dificuldade foi possível minimizar as perdas e fazer uma recolha de 4 h sem ocorrer a evaporação do solvente. Uma vez que 4 h de extração não foram suficientes para concentrar os picos aumentou-se o período de recolha para 24 h.

Neste procedimento, como o sistema ficou ligado durante a noite foi possível observar a perda do banho de gelo o que levou a que o solvente se evaporasse novamente uma vez que não estava mantido a uma temperatura suficientemente baixa para que isto não acontecesse. Esta amostra líquida foi injetada no GC-MS e o cromatograma obtido encontra-se na Figura 2.1.2.

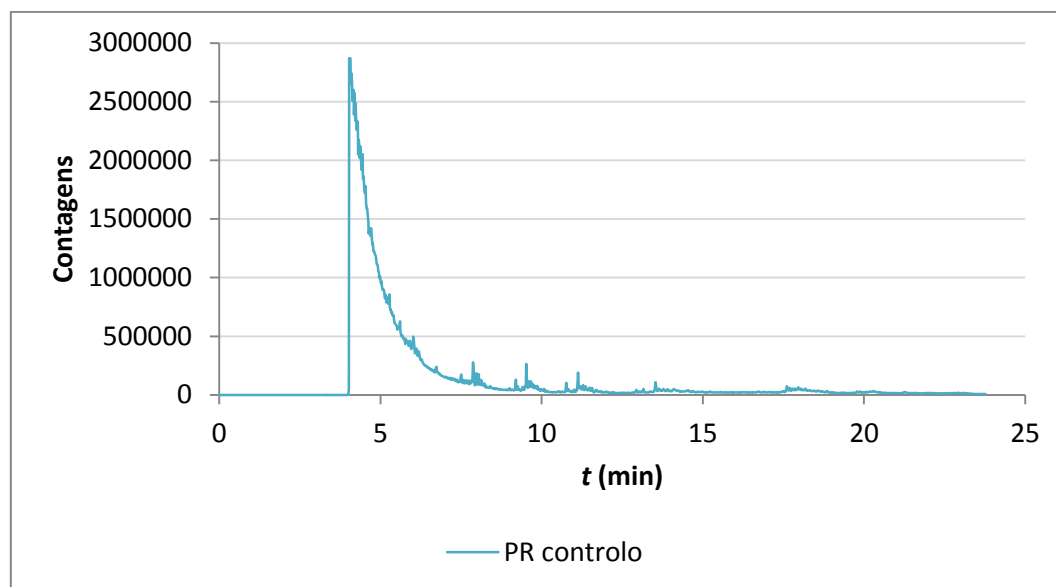


Figura 2.1.2. - Cromatograma referente à extração sólido-líquido.

Como se pode verificar, não foi conseguida a concentração dos picos por este método o que levou à obliteração do mesmo.

2.2. Otimização das condições da GC-MS

Numa primeira fase foi necessário determinar quais as condições a implementar para a devida quantificação dos COVs libertados. Assim, procedeu-se à alteração das condições do cromatógrafo, Tabela 2.2.1., utilizando amostras de polímero controlo até se conseguir obter picos concentrados.

Tabela 2.2.1. - Otimização das condições da GC-MS

Método	Secagem	Split time	Split state	Split ratio	Temperatura do forno
1	40 °C (1 h)	Inicial	on	30	40 °C (1 min)-15 °C/min (220 °C)-220 °C (5 min)-50 °C/min (260 °C)-260 °C(1 min)
		0	off	off	
		0,6	on	60	
2	80 °C (1 h)	off			40 °C (1 min)-15 °C/min (220 °C)-220 °C (5 min)-50 °C/min (260 °C)-260 °C(5 min)
3					
4	80 °C (3 h)				70 °C (1 min)-15 °C/min (220 °C)-220 °C (7 min)-50 °C/min (260 °C)-260 °C(5 min)

No fim deste procedimento foi alcançada a concentração de três picos por aplicação do método 4.

2.3. Cromatogramas das composições

Neste anexo estão apresentados os cromatogramas obtidos para cada composição, que foram comparados com os cromatogramas do polímero controle.

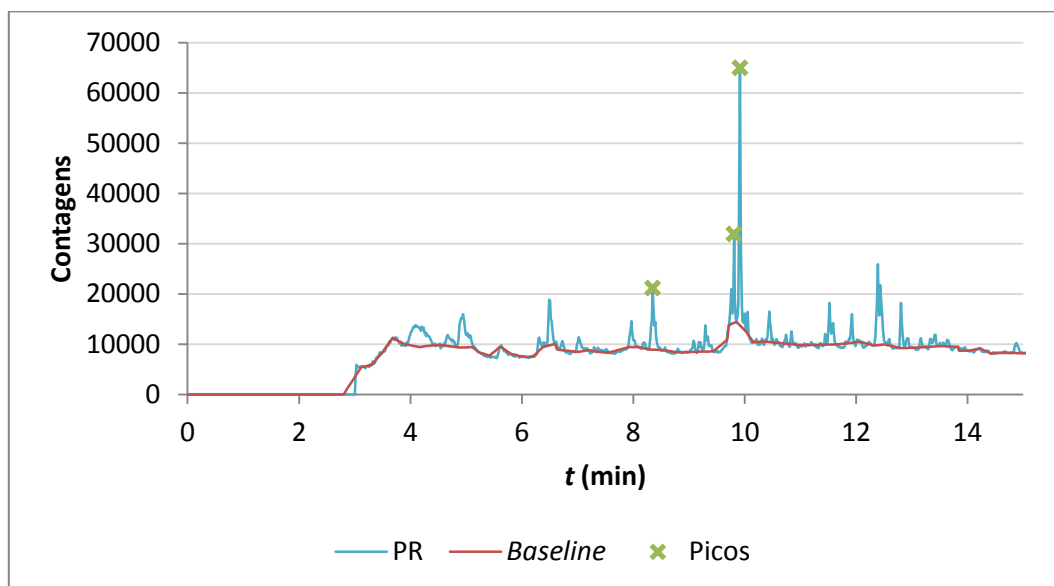


Figura 2.3.1. - Cromatograma do polímero reciclado base - 2ª análise.

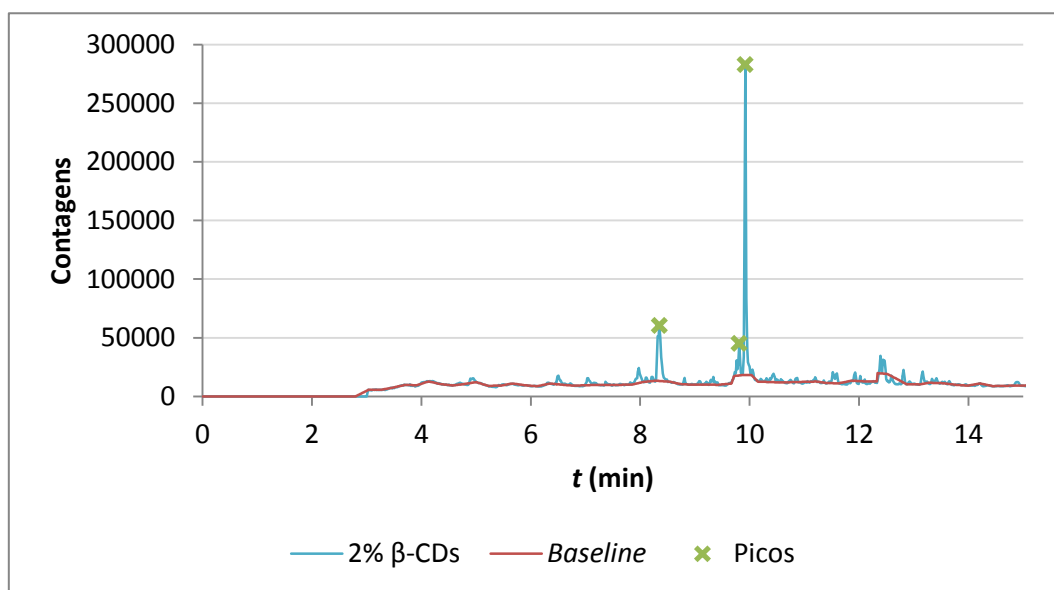


Figura 2.3.2. - Cromatograma obtido para a composição com 2% β-CDs.

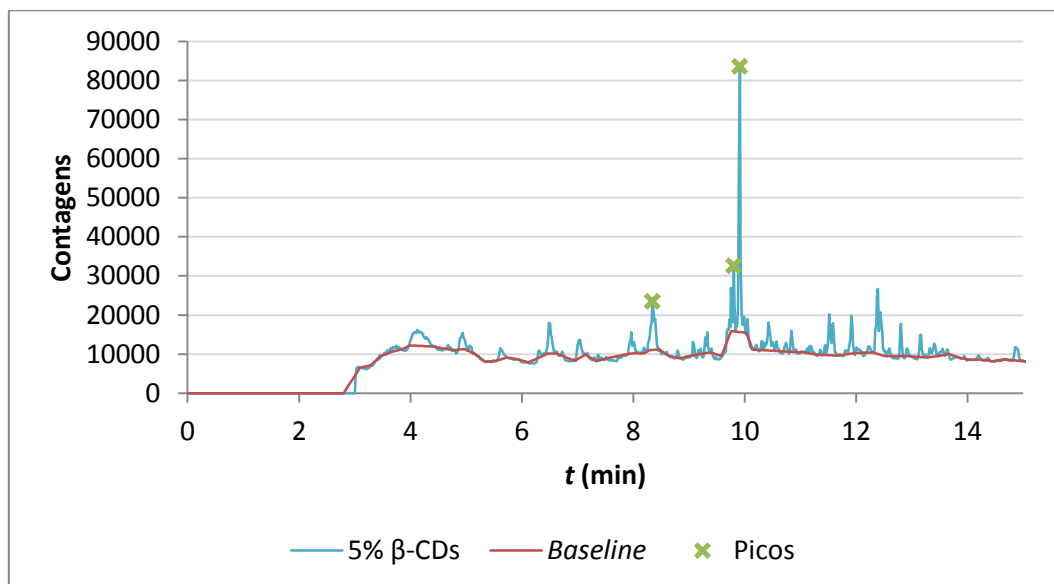


Figura 2.3.3. - Cromatograma obtido para a composição com 5% β-CDs.

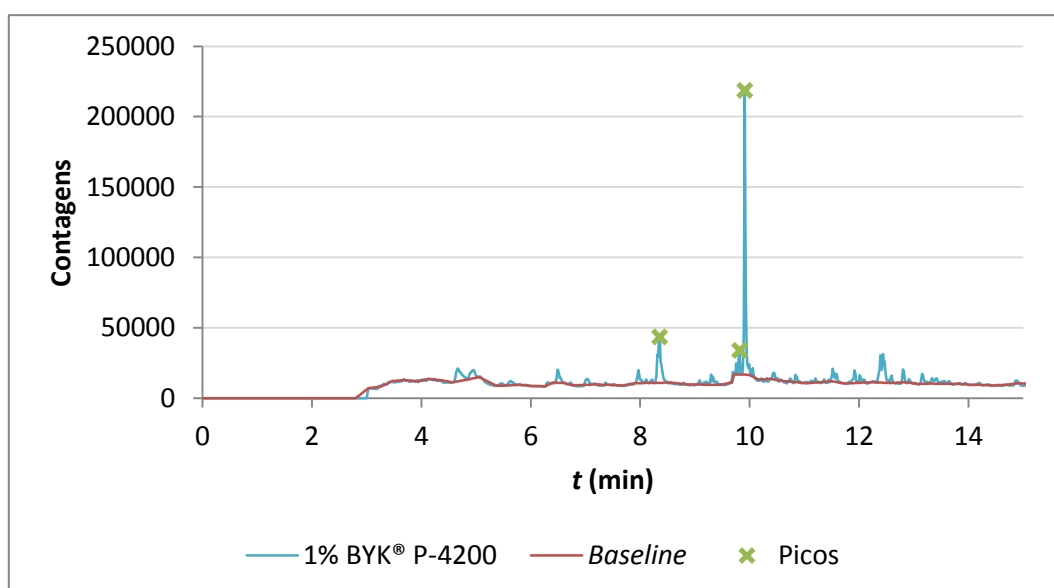


Figura 2.3.4. - Cromatograma obtido para a composição com 1% BYK®-P 4200.

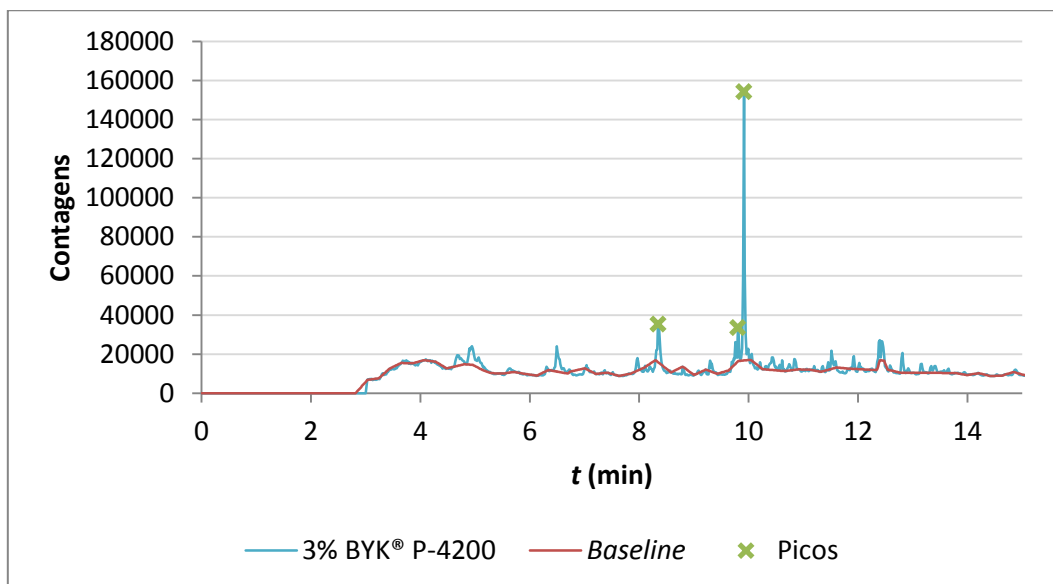


Figura 2.3.5. - Cromatograma obtido para a composição com 3% BYK®-P 4200.

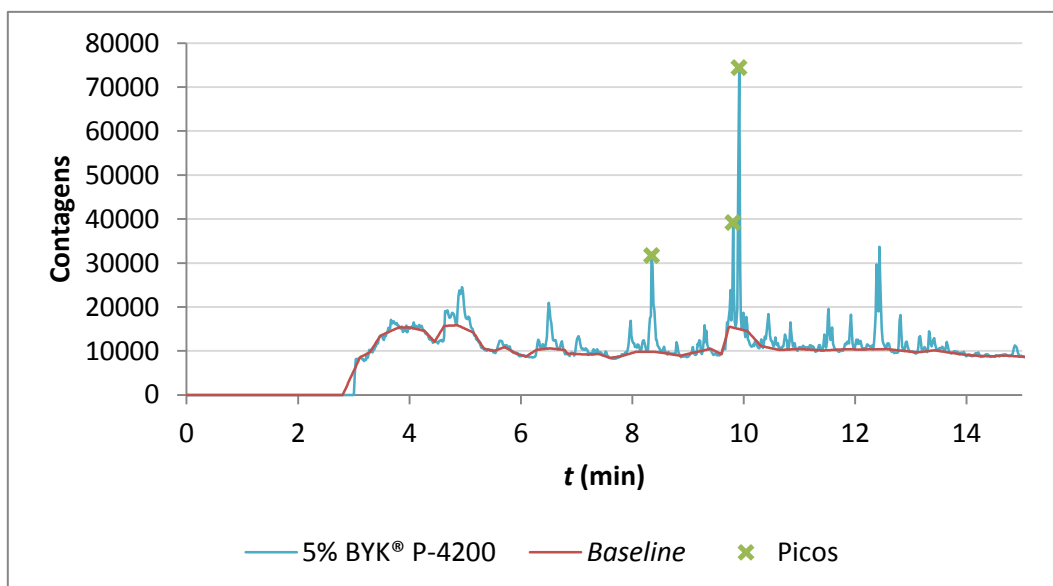


Figura 2.3.6. - Cromatograma obtido para a composição com 5% BYK®-P 4200.

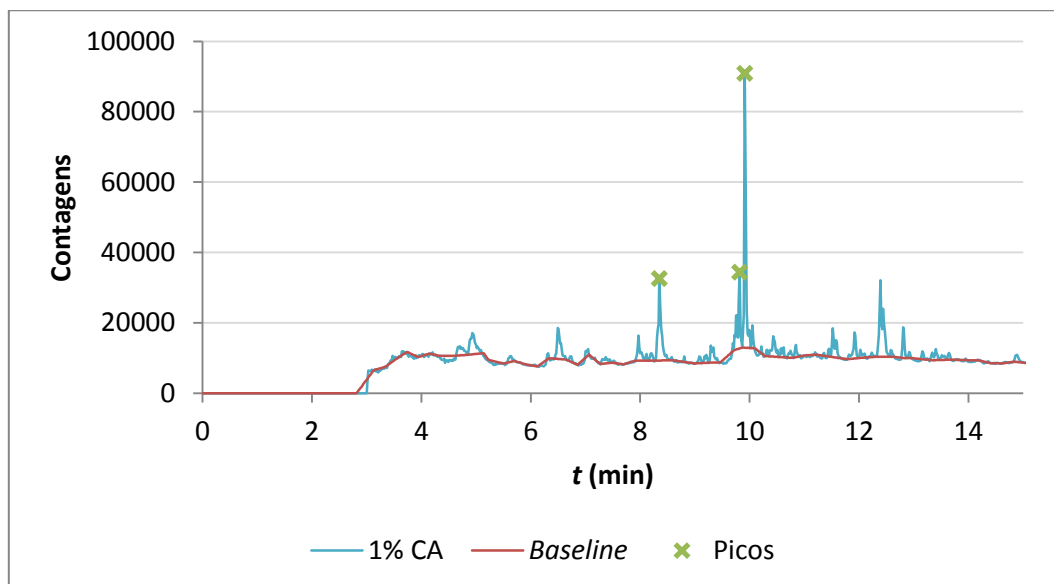


Figura 2.3.7. - Cromatograma obtido para a composição com 1% CA.

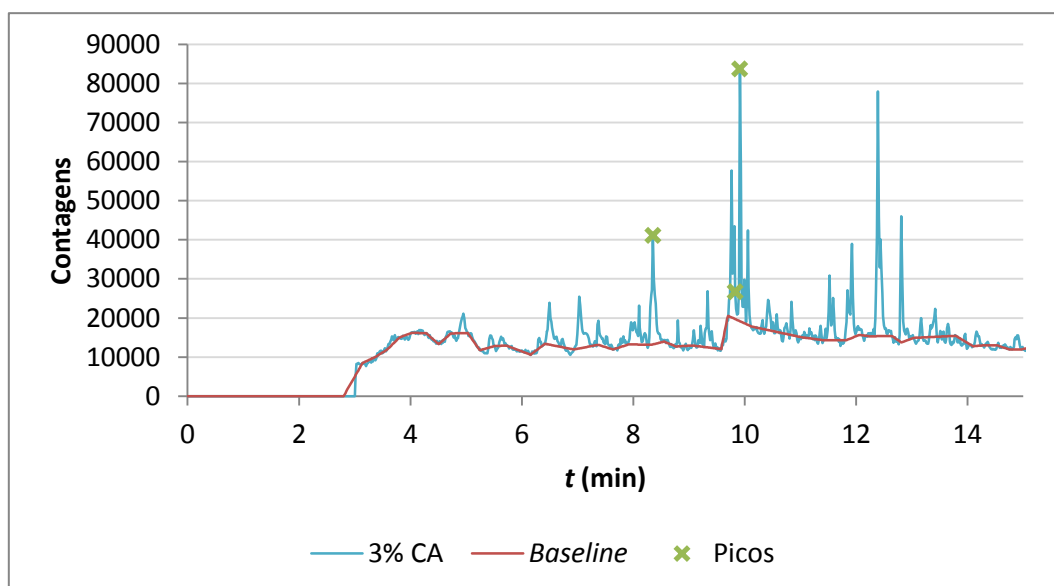


Figura 2.3.8. - Cromatograma obtido para a composição com 3% CA.

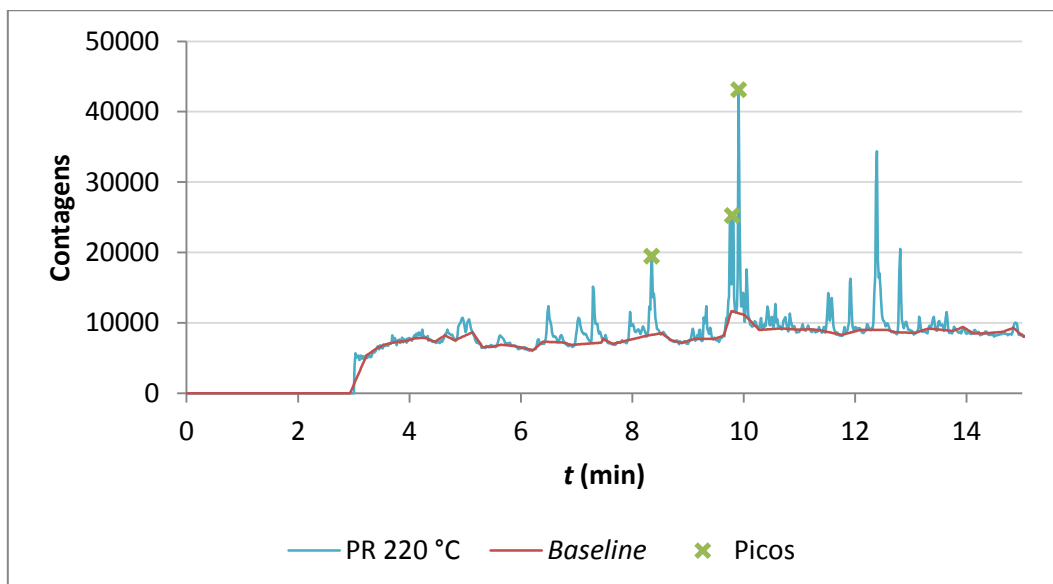


Figura 2.3.9. - Cromatograma obtido para o polímero reciclado extrudido a 220 °C.

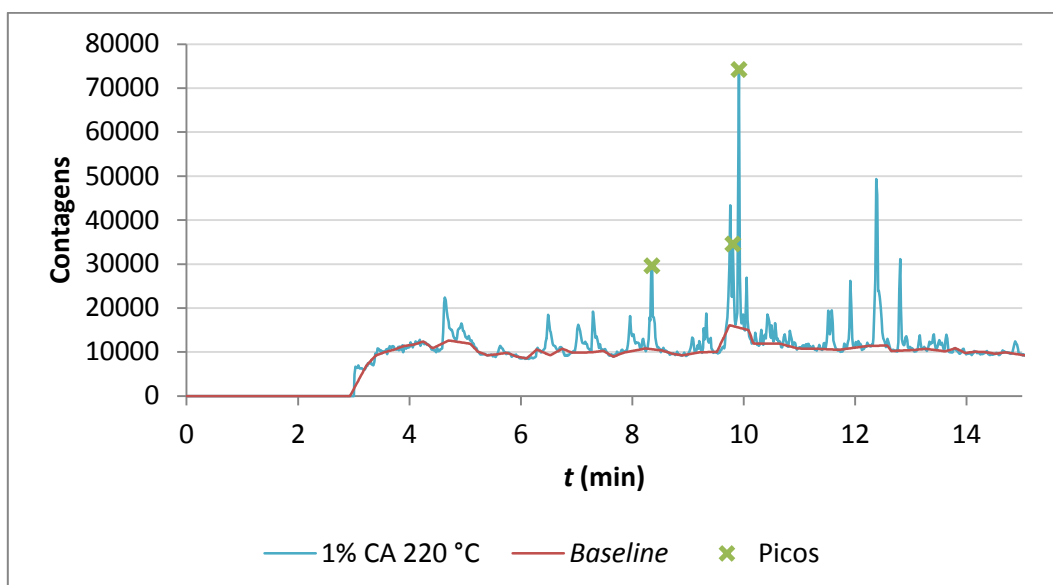


Figura 2.3.10. - Cromatograma obtido para a composição com 1% CA extrudido a 220 °C.

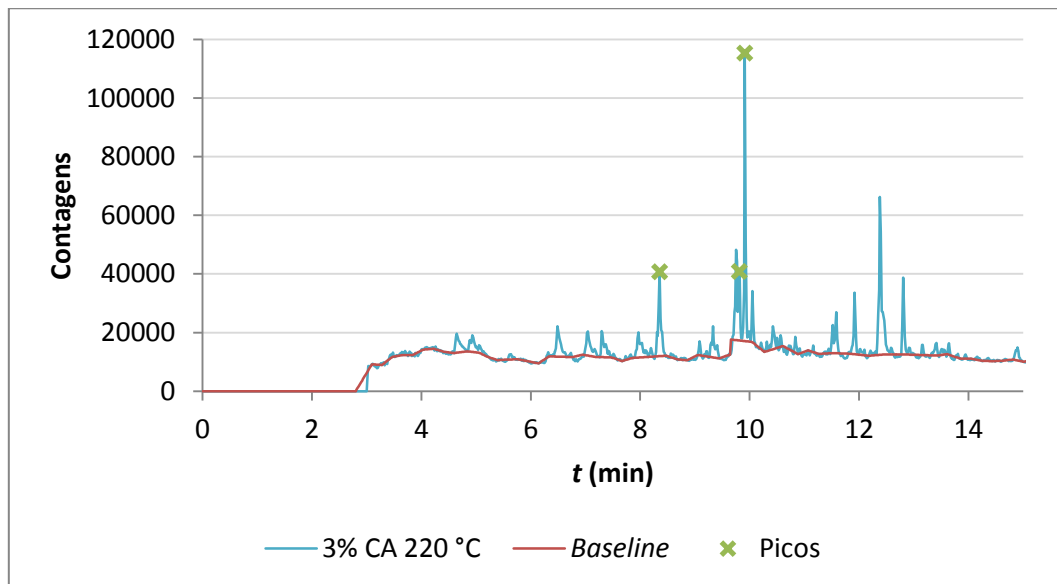


Figura 2.3.11. - Cromatograma obtido para a composição com 3% CA extrudido a 220 °C.

2.4. Análise dos picos obtidos por GC-MS

Relativamente ao tempo de retenção de 9,81 min para a extrusão a 175 °C, Figura 2.4.1., é visível uma maior atuação dos aditivos uma vez que se verifica a diminuição das áreas dos picos para um maior número de composições.

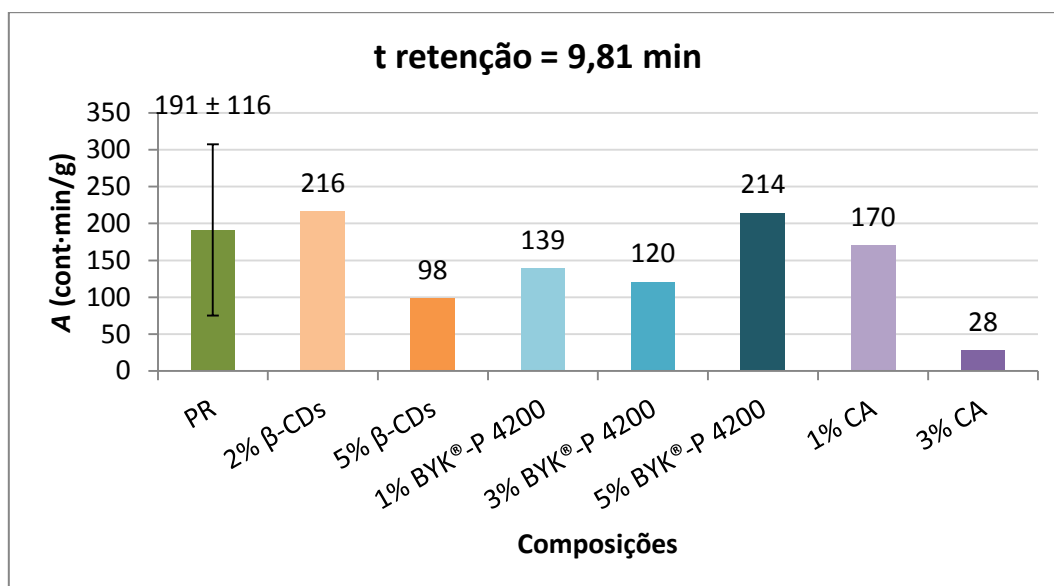


Figura 2.4.1. - Áreas obtidas para o tempo de retenção de 9,81 min para as composições extrudidas a 175 °C.

Para este tempo de retenção é visível a redução em todas as composições com exceção das composições aditivadas com 5% BYK®-P 4200 e 1% CA. Neste caso, como era de esperar, o aumento da concentração dos aditivos levou à diminuição das áreas dos picos em todos os casos exceto para o aditivo BYK®-P 4200. Uma vez que as concentrações recomendadas pela ficha técnica do aditivo indicam que este deve ser utilizado com concentrações entre 0,5 e 2% é possível que a composição de 5% seja demasiado elevada e impeça a atuação do mesmo. Nestes picos é realçada a redução significativa para a composição de 3% CA.

Relativamente às amostras extrudidas a 220 °C, Figura 2.4.2., é notório o aumento das áreas nas amostras aditivadas.

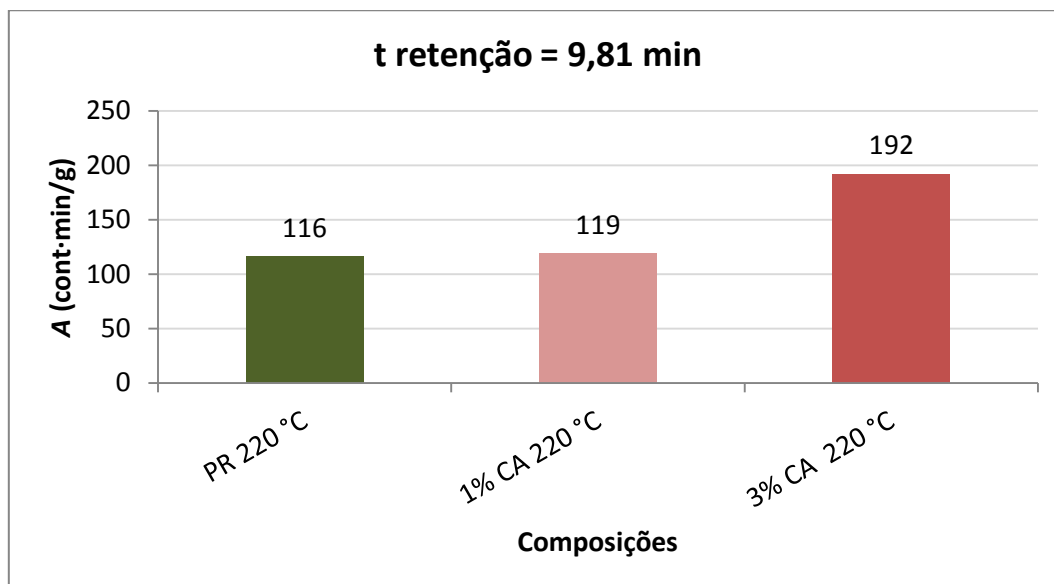


Figura 2.4.2. - Áreas obtidas para o tempo de retenção de 9,81 min para as composições extrudidas a 220 °C.

De uma forma geral, para o tempo de retenção de 9,81 min é visível o potencial redutor dos aditivos no caso da extrusão a 175 °C enquanto que para temperaturas de extrusão superior a aditivação aumenta a área obtida.

Por último, para a extrusão a 175 °C no tempo de retenção de 9,91 min, Figura 2.4.3. em comparação com o polímero controlo apenas as composições aditivadas com concentrações mais elevadas é que apresentam uma diminuição da área do pico como seria de esperar.

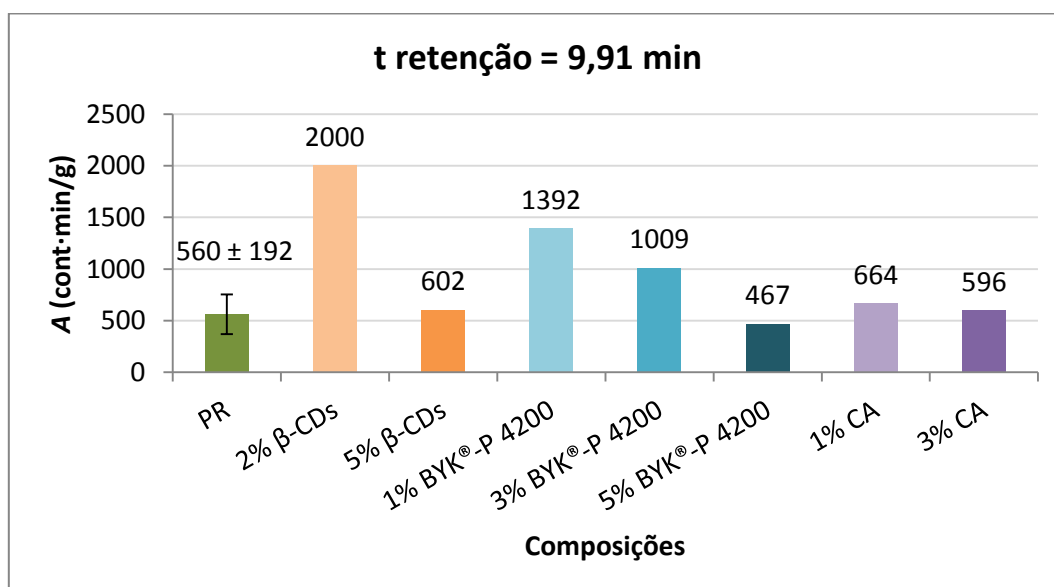


Figura 2.4.3. - Áreas obtidas para o tempo de retenção de 9,91 min para as composições extrudidas a 175 °C.

As composições com 5% β-CDs e 3% CA apesar de apresentarem uma área superior à média do polímero controlo estão dentro do intervalo do desvio-padrão, apresentando assim uma capacidade de redução da libertação de COVs.

Por último, para a composição extrudida a 220 °C para o mesmo tempo de retenção, Figura 2.4.4., é observável mais uma vez o aumento das áreas dos picos em comparação com o polímero controlo.

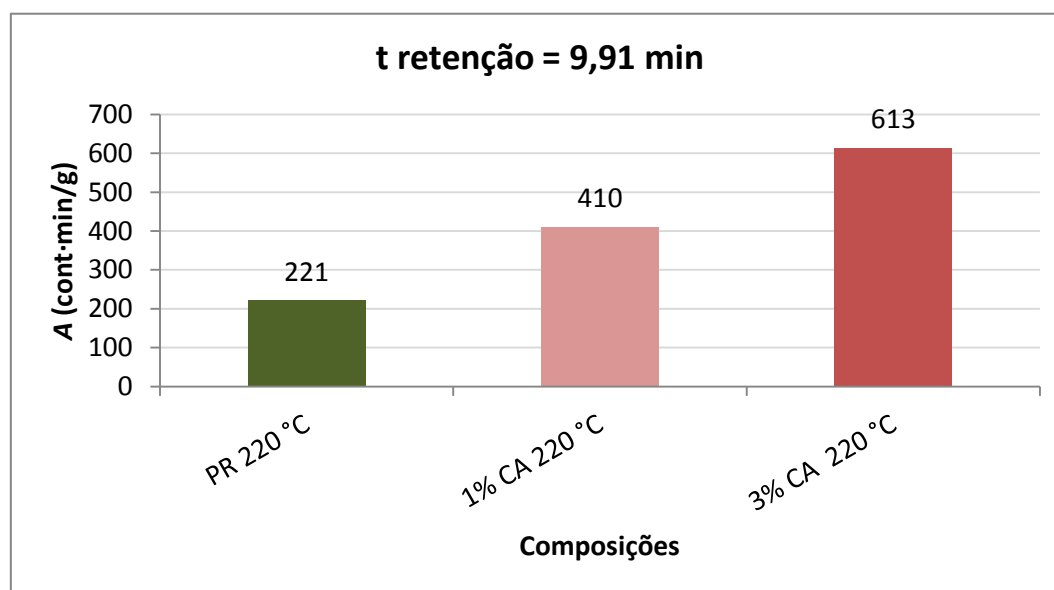


Figura 2.4.4. - Áreas obtidas para o tempo de retenção de 9,91 min para as composições extrudidas a 220 °C.

Após esta análise foi possível prever um comportamento insatisfatório, na maioria dos picos, por parte dos aditivos uma vez que poucas composições apresentam áreas inferiores relativamente ao polímero controlo. Apesar disto é também possível concluir que a composição aditivada com 5% β -CDs é a que apresenta uma maior capacidade de redução uma vez que foi a que reduziu a área nos três picos selecionados

Assim, para uma melhor visualização destes resultados procedeu-se ao cálculo da média das áreas dos picos obtidos para o polímero controlo e posterior comparação em termos percentuais de redução (+) ou aumento (-) das áreas obtidas para as composições, Tabela 2.4.1.

Tabela 2.4.1.- Redução percentual das áreas dos picos para as composições extrudidas a 175 °C

Amostra	t_r (min)	$A_{\text{corrigida}}$ (cont·min/g)	Redução	t_r (min)	$A_{\text{corrigida}}$ (cont·min/g)	Redução	t_r (min)	$A_{\text{corrigida}}$ (cont·min/g)	Redução
PR	8,36	362		9,81	273		9,92	696	
2% β -CDs	8,35	871	-220%	9,81	216	-13%	9,92	2000	-257%
5% β -CDs	8,35	131	52%	9,80	98	49%	9,91	602	-7%
1% BYK®-P 4200	8,36	549	-102%	9,82	139	27%	9,91	1392	-148%
3% BYK®-P 4200	8,35	261	4%	9,80	120	37%	9,91	1009	-80%
PR	8,35	182		9,81	109		9,92	425	
5% BYK®-P 4200	8,35	363	-33%	9,81	214	12%	9,92	467	17%
1% CA	8,35	349	-29%	9,82	170	30%	9,91	664	-18%
3% CA	8,35	459	-69%	9,83	28	89%	9,91	596	-6%

Como se pode verificar pela análise das colunas referentes à redução da área, é possível assumir que a composição que apresenta melhores resultados é a aditivada com 5% de β -CDs e que para além desta apenas a composição de 3% CA é que apresenta também uma diminuição dos picos, como já havia sido mencionado.

Relativamente às composições extrudidas a 220 °C, Tabela 2.4.2, não é demonstrado qualquer potencial de diminuição de liberação dos COVs por parte das composições aditivadas, mencionando uma vez mais que a gama de trabalho está no limiar do ruído sendo necessárias várias repetições para reprodutibilidade de resultados.

Tabela 2.4.2. - Redução percentual das áreas dos picos para cada tempo de retenção para as composições extrudidas a 220 °C

Amostra	t_r (min)	$A_{\text{corrigida}}$ (cont·min/g)	Redução	t_r (min)	$A_{\text{corrigida}}$ (cont·min/g)	Redução	t_r (min)	$A_{\text{corrigida}}$ (cont·min/g)	Redução
PR 220 °C	8,35	181		9,80	116		9,91	221	
1% CA 220 °C	8,36	291	-61%	9,81	119	-2%	9,92	410	-86%
3% CA 220 °C	8,35	361	-99%	9,82	192	-65%	9,91	613	-178%

Após análise dos resultados obtidos através do método de quantificação desenvolvido é possível concluir que a aditivação não cumpre o objetivo definido uma vez que os resultados obtidos não foram de encontro ao esperado.